



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035389 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098139955 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C25D3/38 (2006.01) C25D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/26 美國 12/324,335

(71)申請人：安頌股份有限公司(美國) ENTHONE INC. (US)
美國

(72)發明人：小潘尼卡西歐 文生 PANECCASIO, JR., VINCENT (US)；林 軒 LIN, XUAN
(US)；賀圖比斯 理查 HURTUBISE, RICHARD (US)；陳慶云 CHEN, QINGYUN
(CN)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：42 項 圖式數：6 共 86 頁

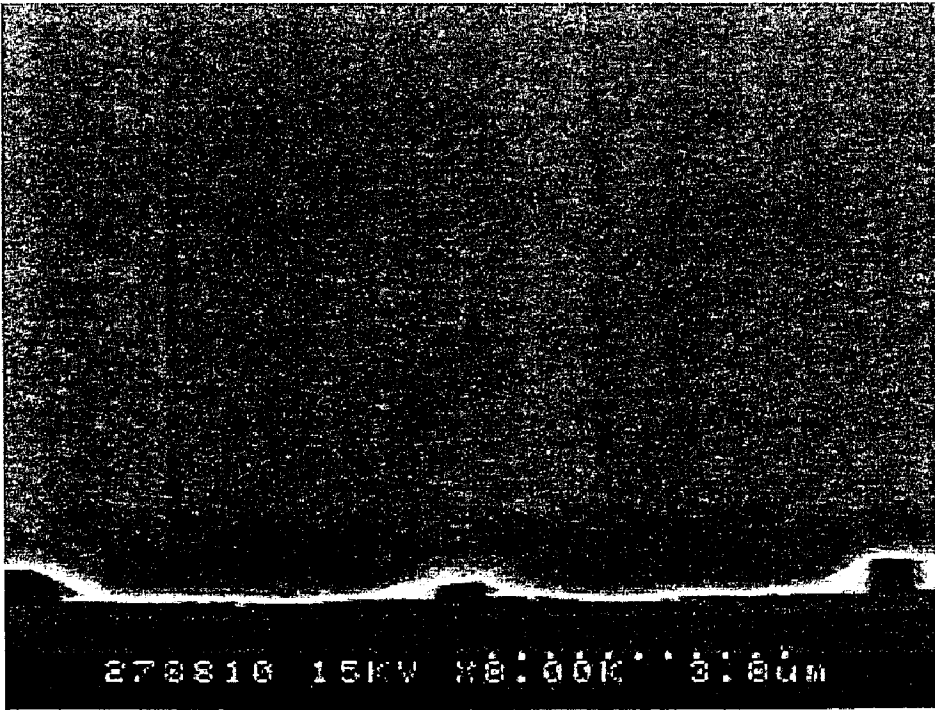
(54)名稱

使用以聯吡啶為主之平整劑在微電子裝置中進行電沉積銅之方法

ELECTRODEPOSITION OF COPPER IN MICROELECTRONICS WITH DIPYRIDYL-BASED
LEVELERS

(57)摘要

本發明關於一種使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之方法，其中該半導體積體電路裝置基板包含前表面、後表面及通孔特徵，且其中該通孔特徵包含在基板前表面的開口、從基板前表面向內延伸的側壁及底部。該方法包含將半導體積體電路裝置基板與電解銅沉積化學接觸，該電解銅沉積化學包含(a)銅離子源及(b)平整劑化合物，其中該平整劑化合物為聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；及將電流供應至電解沉積化學，使銅金屬沉積在通孔特徵的底部及側壁上，藉此得到以銅填充之通孔特徵。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035389 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098139955 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C25D3/38 (2006.01) C25D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/26 美國 12/324,335

(71)申請人：安頌股份有限公司(美國) ENTHONE INC. (US)
美國

(72)發明人：小潘尼卡西歐 文生 PANECCASIO, JR., VINCENT (US)；林 軒 LIN, XUAN
(US)；賀圖比斯 理查 HURTUBISE, RICHARD (US)；陳慶云 CHEN, QINGYUN
(CN)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：42 項 圖式數：6 共 86 頁

(54)名稱

使用以聯吡啶為主之平整劑在微電子裝置中進行電沉積銅之方法

ELECTRODEPOSITION OF COPPER IN MICROELECTRONICS WITH DIPYRIDYL-BASED
LEVELERS

(57)摘要

本發明關於一種使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之方法，其中該半導體積體電路裝置基板包含前表面、後表面及通孔特徵，且其中該通孔特徵包含在基板前表面的開口、從基板前表面向內延伸的側壁及底部。該方法包含將半導體積體電路裝置基板與電解銅沉積化學接觸，該電解銅沉積化學包含(a)銅離子源及(b)平整劑化合物，其中該平整劑化合物為聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；及將電流供應至電解沉積化學，使銅金屬沉積在通孔特徵的底部及側壁上，藉此得到以銅填充之通孔特徵。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上關於在電解沉積化學中使用的添加劑及使銅和銅合金沉積之方法；且更特別關於在電解沉積化學中使用的平整劑添加劑及使半導體基板中的互連特徵以銅金屬化之方法。

【先前技術】

對半導體積體電路（IC）裝置，諸如具有高電路速度及高電路密度之電腦晶片的要求需要縮小超大型積體（ULSI）及極大型積體（VLSI）結構中的特徵尺寸。較小的裝置尺寸及增加的電路密度之趨勢需要減小互連特徵的尺寸及增加其密度。互連特徵為在介電基板中形成之特徵，諸如通孔或溝槽，接著將該特徵以金屬（典型為銅）填充，以產生導電性互連。已導入銅代替鋁形成在半導體基板中的連接線及互連。具有比任何金屬（除了銀以外）更好的導電性之銅為選擇的金屬，因為銅金屬化容許較小的特徵及使用較少能量通電。在金屬鑲嵌加工中，半導體IC裝置的互連特徵係使用電解銅沉積而金屬化。

在半導體積體電路裝置製造的關聯事件中，基板包括在半導體晶圓或晶片基板上的圖案化介電膜，諸如在矽或矽-鍍上的 SiO_2 或低 κ 介電膜。晶圓典型地具有建入在半導體基板上的一或多層介電質中的積體電路層，例如處理器、可程式化裝置、記憶裝置及類似物。積體電路（IC）

裝置已經製成含有次微米通孔及溝槽，其形成在互連結構的層之間（通孔）及裝置之間（溝槽）的電連接。這些特徵典型地具有大約 200 奈米或更小之尺寸，諸如約 150 奈米，少於約 100 奈米，或甚至少於 50 奈米。

銅的使用已將許多需求導入 IC 製造方法中。首先，銅原子具有擴散至半導體接面的傾向，諸如藉由電流誘發之遷移，藉此擾亂其電特性。爲了對抗此現象發生，將障壁層（諸如氮化鈦、鉭、氮化鉭或本技術中已知的其他層）在銅金屬化之前塗覆於圖案化介電質，其包含銅晶種層沉積（典型爲 PVD 法），接著以電解銅沉積，以達成無空隙填充。因爲 IC 構造持續縮小，此需求結果是逐漸難以滿足。

一種習用的半導體製造方法爲銅鑲嵌系統。特定言之，該系統係藉由將電路構造蝕刻至基板的介電材料中而開始。該構造係由上述溝槽及通孔的組合所組成。然後將障壁層鋪置於介電質上，以防止後續塗覆之銅層擴散至基板接面，接著以銅晶種層的物理或化學蒸氣沉積，以提供相繼的電化學法之導電性。可將填充至基板上的通孔及溝槽中之銅以電鍍（諸如無電式和電解式）、濺鍍、電漿蒸氣沉積（PVD）及化學蒸氣沉積（CVD）法沉積。一般認爲電化學沉積爲塗覆 Cu 的最好方法，因爲其比其他的沉積方法更經濟且可無瑕疵地填充至互連特徵中（常被稱爲“由下向上（bottom up）”成長或超填充（superfilling））。在已沉積銅層之後，將過量銅以化學機械拋光從介電

質的面平面移出，僅留下在介電質的經蝕刻之互連特徵內的銅。後續的層係在組裝成最終的半導體封裝之前以類似方式製造。

銅電鍍方法必須符合半導體工業的嚴格需求。例如，銅沉積物必須是均勻的且能夠無瑕疵地填充裝置的小型互連特徵，例如具有 100 奈米或更小的開口。

已發展出電解銅系統，其依賴所謂的“超填充”或“由下向上成長”，以沉積 Cu 至各種縱橫比特徵中。超填充包含由下向上填充特徵，而不在所有其表面上以相同速率填充，以避免可導致空隙化的細縫及招落。已發展出由抑制劑及促進劑作為添加劑所組成的多成分系統用於超填充，如在 Too 等人之美國專利第 6,776,893 號中，其揭示用於促進之以硫化物為主之化合物及用於抑制之以聚醚為主之化合物。由於由下向上成長的動量，在互連特徵區域上的 Cu 沉積物比在不具有特徵的平面區域上更厚。這些過度成長區域普遍被稱為過度電鍍、過度裝載、堆積、隆點或凸峰。較小的特徵由於更快的超填充速度而產生較高的過度電鍍凸峰。較大的特徵通常以更慢的速度填充，可造成小凹坑形成（亦被稱為電鍍不足（underplate 或 underplating）），且因此需要額外的銅電鍍以達成完全平面性。用於糾正電鍍不足之額外的銅電鍍可進一步惡化過度電鍍。過度電鍍對稍後使 Cu 表面平面化的化學及機械拋光法造成挑戰。典型地使用被稱為“平整劑”的第三種有機添加劑來對付過度成長及其他爭議，如在

Commander 等人之美國專利公告第 2003/0168343 號中所述。

當晶片構造變得更小，具有大約 100 奈米及更小的開口之互連，Cu 必須穿過開口成長以填充互連時，則需要增強由下向上成長的速度。換言之，Cu 必須“更快速”填充，其意思是從特徵底部的垂直成長速率必須實質上大於在其餘區域的成長速率，且甚至比習知更大互連的超填充更快速。

除了超填充及過度電鍍的爭議以外，當以電沉積 Cu 填充互連特徵時，可形成微缺陷。可發生的一種缺陷為在特徵內形成內部空隙。若由下向上成長速率不夠快時，在 Cu 被沉積在特徵側壁及特徵頂端入口時，則在特徵的側壁及入口上的沉積可摺落，且藉此封閉特徵深度的通路，尤其是小（例如， <100 奈米）及/或具有高縱橫比（深度：寬度）的特徵。更小的特徵尺寸或更大的縱橫比通常需要更快的由下向上成長速度，以避免摺落。而且，更小的尺寸或更大的縱橫比之特徵傾向在通孔/溝槽的側壁及底部具有更薄的晶種覆蓋，由於在這些區域中不足的銅成長亦可於此產生空隙。內部空隙可經由特徵而干擾電連接性。

微空隙係在電解 Cu 沉積期間或之後可形成的另一種缺陷類型，其係由於發生在 Cu 電鍍之後不正常的 Cu 成長或晶粒再結晶，諸如在高溫退火期間。美國專利公告第 2003/0168343 號揭示一種使用包含平整劑添加劑的電解沉

積化學之方法，該平整劑增加在互連特徵中的銅金屬化之總雜質（Cl、S、C、O、N）含量。雖然具有高雜質的銅沉積物可具有一些優勢，諸如改進裝置的抗應力遷移性，但是不可能總是有利於以高雜質水平的銅沉積物填充在某些裝置中的互連特徵。更確切地說，一些裝置（特別為記憶裝置）可能需要以更純的銅沉積物進行互連金屬化。咸信此一純銅層較不易微空隙化，具有更好的導電性及改進的抗電遷移性。

【發明內容】

在本發明的許多態樣之中可提到用於沉積銅或銅合金之化學及方法，且特別使用高純度銅金屬化進行超填充互連特徵。本發明的方法及組成物有用於在互連特徵中進行高純度銅金屬化沉積，其中以再結晶所引起的空隙化受到抑制。

簡言之，因此本發明係指向一種使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之方法，其中半導體積體電路裝置基板包含前表面、後表面及通孔特徵，且其中通孔特徵包含在基板前表面的開口、從基板前表面向內延伸的側壁及底部。該方法包含將半導體積體電路裝置基板與電解銅沉積化學接觸，電解銅沉積化學包含（a）銅離子源及（b）平整劑化合物，其中平整劑化合物包含聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；及將電流供應至電解沉積化學，使銅金屬沉積在通孔特徵的底部及側壁上，藉此得到

以銅填充之通孔特徵。

本發明亦指向一種使各種應用中的基板金屬化，諸如使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之組成物，組成物包含銅離子源；平整劑化合物，其中平整劑化合物為聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；促進劑；及抑制劑。

其他的目的及特色將於下文部分明顯看出且經部分指出。

對應之參考符號指明在整個圖形中的對應部件。

本發明的具體例說明

本發明係指向一種使銅或銅合金沉積之組成物及方法。在一些具體例中，本發明係指向一種使用低空隙容積、高純度銅沉積物使半導體積體電路裝置基板中的互連特徵金屬化之組成物及方法。半導體積體電路裝置基板（亦即晶圓或晶片）具有前表面及後表面。前表面為其中建入積體電路之表面。據此，互連特徵（亦即溝槽或通孔）係設置於半導體基板的前表面。特徵具有在基板前表面的開口、從基板前表面延伸的側壁及底部。在習知的金屬鑲嵌法中，將額外的介電質層典型地沉積在經填充之特徵頂端上，且將額外的介電質層圖案化，以包含互連特徵，其包括可根據本發明的方法金屬化之溝槽及通孔。在其他的具體例中，本發明係指向一種使基板（諸如矽穿孔或其他基板）金屬化之組成物及不同的非鑲嵌法。

互連特徵為提供在建入介電質基板的裝置之間（溝槽）或在電路層之間（通孔）的導電度之金屬跡線。裝置包括在記憶單元及邏輯閘中的電晶體、電容器等。典型的互連開口尺寸（亦即通孔開口直徑或溝槽寬度）在一些應用中典型為小於約 350 奈米，但是以金屬鑲嵌互連應用而言，更典型以從約 200 奈米至約 2 奈米為範圍。開口尺寸通常小於約 200 奈米，小於約 100 奈米，小於約 50 奈米或甚至小於約 25 奈米。開口尺寸通常大於約 2 奈米，大於約 5 奈米，大於約 10 奈米，諸如至少約 15 奈米。本發明的電解銅電鍍組成物能夠超填充具有以深度：開口而論至少約 1：1，諸如至少約 2：1，典型為至少約 5：1，約 10：1 或甚至至少約 20：1 之縱橫比的各種態樣之互連特徵。

半導體基板亦可包含相對大尺寸化（0.5 至 30 微米）的低縱橫比之特徵。關於此點，本發明的電解沉積化學亦能夠使低縱橫比之特徵金屬化，顯著地減低電鍍不足。可使用本發明的電解銅沉積化學金屬化的低縱橫比之互連特徵可具有以深度：開口而論少於約 1：1，諸如少於約 0.5：1，少於約 0.2：1 或甚至少於約 0.05：1 之縱橫比。

可將這些特徵設置在圖案化之介電膜中，介電膜係設置在半導體基板上。半導體基板可為例如半導體晶圓或晶片。半導體晶圓典型為矽晶圓或矽晶片，雖然其他的半導體材料可適用於本發明的方法，諸如鍺、鍺化矽、碳化矽、碳化矽鍺及砷化鎵。

在半導體基板上沉積介電（絕緣）膜，諸如 SiO_2 、氮化矽、氮氧化矽、碳摻雜之氧化矽、低- κ 或超低- κ 介電質。介電膜典型地沉積在半導體晶圓或晶片的表面上及接著以石板印刷術圖案化，以達成包含前述通孔及溝槽之電路圖案。低- κ 介電質係指具有比二氧化矽（介電常數=3.9）更小的介電常數之材料，諸如約 3.5，約 3，約 2.5，約 2.2 或甚至約 2.0。希望以低- κ 介電材料，因為此等材料展現與相同厚度的 SiO_2 介電質相比經減低之寄生電容，能夠增加特徵密度、更快速的轉換速度及更低的熱散逸。低- κ 介電材料可以類型（矽酸鹽、氟矽酸鹽和有機矽酸鹽、有機聚合物等）及沉積技術（CVD；旋壓法（spin-on））分類。介電常數減低可藉由減低極化率、減低密度或導入孔隙度而達成。

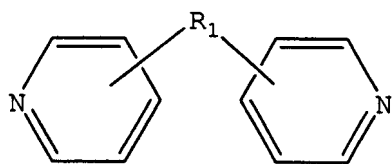
在許多邏輯及記憶裝置中，希望以高純度銅互連金屬化降低電阻率，特別在裝置尺寸持續減少及裝置密度持續減少時。高純度銅跡線能夠在更小的橫截面攜帶比具有高雜質之銅跡線更多的電流。當個別的晶粒在高溫加工步驟期間（例如，沉積後退火）聚結時，高純度銅層亦以較低的傾向形成空隙。在低純度沉積物中，當晶粒聚結及凝結時，有較大的傾向形成空隙，晶粒邊界消失且在特徵容積內形成空白空間，亦即空隙。

因此，本發明係指向一種沉積高純度銅層之方法，其中限制個別晶粒在沉積物中聚結且抑制空隙形成。已發現此一高純度銅膜在退火後加工中展現改進的耐腐蝕性、快

速的室溫結晶、較低的電阻率、改進的抗電遷移性及較低的微空隙形成。另外，已發現本發明的電解銅電鍍法及組成物以顯著改進的電鍍不足特性電鍍具有大開口的特徵及以顯著改進的過度電鍍特性電鍍小開口特徵。鑑於以更生產性的銅超填充及平整互連特徵所獲得的優勢，已顯著減低沉積之銅的過度電鍍及電鍍不足，其緩和不均勻性且降低 CMP 挑戰，該挑戰包括高過度裝載移出及引起 CMP 侵蝕的電鍍不足。

本發明的方法係藉由將特殊類別的平整劑添加劑之一併入電解銅沉積化學中而達成，已發現這些平整劑添加劑會增強高純度銅層的沉積。在本發明的電解沉積化學中使用的平整劑化合物包含四級化聯吡啶。通常四級化聯吡啶係由聯吡啶基化合物與烷基化試劑之間的反應衍生而來。雖然此一反應流程為使聯吡啶四級化的常見方法，但是平整劑化合物不僅限於由聯吡啶基化合物與烷基化試劑之間的反應衍生之那些反應產物，但反而是具有下文所述之官能度的任何平整劑化合物。

可經四級化以製備本發明的平整劑之聯吡啶具有通式結構 (I)：

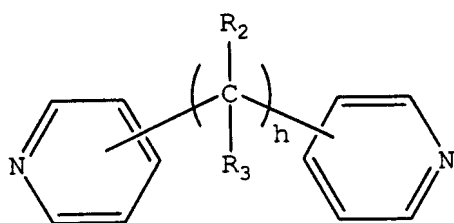


結構 (I)

其中 R_1 為連接吡啶環的部分。在結構 (I) 中，從 R_1 至吡啶環之一的每個直線代表介於在 R_1 部份中的原子與吡

吡啶環的 5 個碳原子之一之間的鍵。在一些具體例中， R_1 代表其中來自吡啶環之一的一個碳原子與來自其他吡啶環的一個碳原子直接鍵結的單鍵。

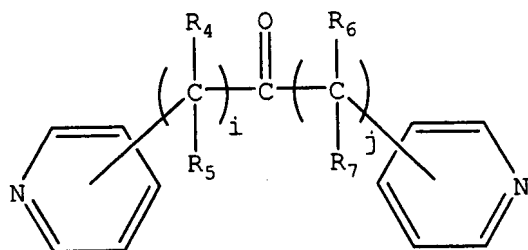
在一些具體例中， R_1 連接部分可為烷基鏈，且聯吡啶可具有通式結構 (Ia)：



結構 (Ia)

其中 h 為從 0 至 6 之整數，且 R_2 及 R_3 各自獨立選自氫或具有從 1 至約 3 個碳原子之短鏈烷基。在結構 (Ia) 中，從烷基鏈中的碳至吡啶環之一的每個直線代表介於烷基鏈中的碳原子與吡啶環的 5 個碳原子之一之間的鍵。在其中 h 為 0 的具體例中，連接部分為單鍵，且來自吡啶環之一的一個碳原子與來自其他吡啶環的一個碳原子直接鍵結。

在一些具體例中， R_1 連接部分可含有羰基，且聯吡啶可具有通式結構 (Ib)：

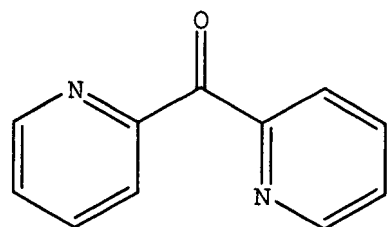


結構 (Ib)

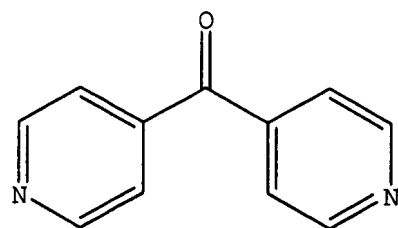
其中 i 及 j 為從 0 至 6 之整數，且 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 各自獨立選自氫或具有從 1 至約 3 個碳原子之短鏈烷基。在結

構 (Ib) 中，從連接部分中的碳至吡啶環之一的每個直線代表介於連接部分中的碳原子與吡啶環的 5 個碳原子之一之間的鍵。在其中 i 及 j 二者為 0 的具體例中，羰基的碳原子與每一吡啶環中的一個碳原子直接鍵結。

在其中 i 及 j 二者為 0 的結構 (Ib) 之聯吡啶的一般類別中的兩種化合物為具有結構顯示於下的 2,2'-聯吡啶酮及 4,4'-聯吡啶酮：

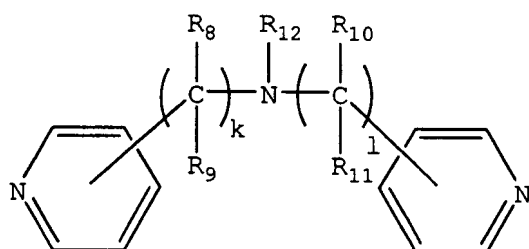


2,2'-聯吡啶酮



4,4'-聯吡啶酮

在一些具體例中， R_1 連接部分可含有胺，且聯吡啶可具有通式結構 (Ic)：

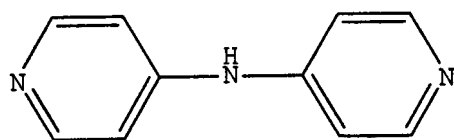


結構 (Ic)

其中 k 及 l 為從 0 至 6 之整數，且 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 各自獨立選自氫或具有從 1 至約 3 個碳原子之短鏈烷

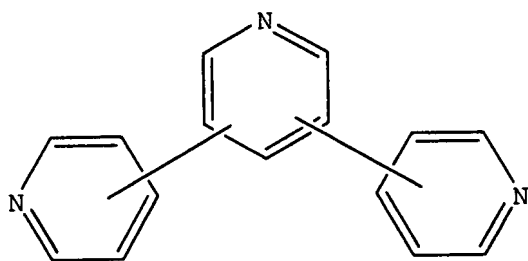
基。在結構 (Ic) 中，從連接部分中的碳至吡啶環之一的每個直線代表介於連接部分中的碳原子與吡啶環的 5 個碳原子之一之間的鍵。在其中 k 及 l 二者為 0 的具體例中，氮與每一吡啶環中的一個碳原子直接鍵結。

在其中 k 及 l 二者為 0 及 R_{12} 為氫的結構 (Ic) 之聯吡啶的一般類別中的一種化合物為具有結構顯示於下的聯吡啶-4-胺：



聯吡啶-4-胺

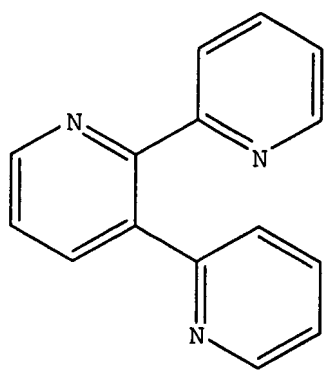
在一些具體例中， R_1 連接部分可含有另一吡啶。此一結構實際為具有通式結構 (Id) 之三吡啶：



結構 (Id)

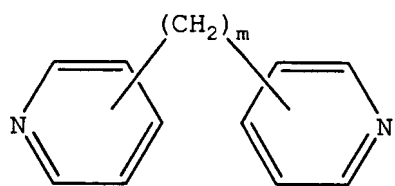
在結構 (Id) 中，來自每個吡啶環的每個直線代表介於在一個環上的一個碳與在另一環上的另一碳之間的鍵。

在結構 (Id) 之一般類別化合物中的一種此化合物為具有下式結構的三吡啶：



三吡啶

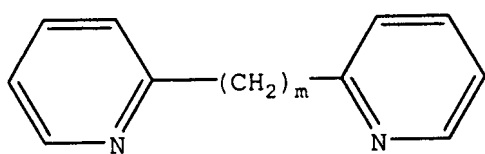
較佳地，聯吡啶係選自通式結構 (Ia) 之聯吡啶的一般類別，且進一步其中 R_2 及 R_3 各自為氫。這些聯吡啶具有通式結構 (IIa)：



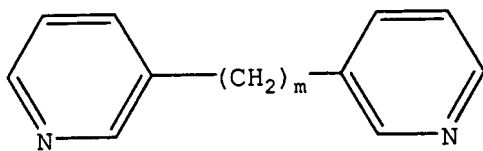
結構 (IIa)

其中 m 為從 0 至 6 之整數。在結構 (IIa) 中，從烷基鏈中的碳原子至吡啶環之一的每個直線代表介於烷基鏈中的碳原子與吡啶環的 5 個碳原子之一之間的鍵。在其中 m 為 0 的具體例中，連接部分為單鍵，且來自吡啶環之一的一個碳原子與來自其他吡啶環的一個碳原子直接鍵結。

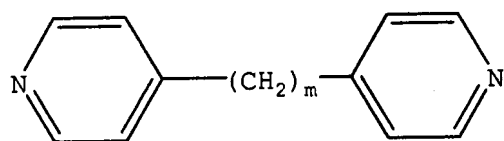
上述通式結構 (IIa) 之聯吡啶包括 2,2'-聯吡啶基化合物、3,3'-聯吡啶基化合物及 4,4'-聯吡啶基化合物，如分別以下列結構 (IIb) 至 (II d) 中所示：



結構 (IIb)



結構 (IIc)



結構 (II d)

其中 m 為從 0 至 6 之整數。當 m 為 0 時，則兩個吡啶環彼此經由單鍵直接鍵結。

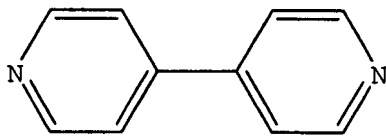
2,2'-聯吡啶基化合物包括 2,2'-聯吡啶、2,2'-亞乙基聯吡啶、(1,2-雙(2-吡啶基)乙烷)、雙(2-吡啶基)甲烷、1,3-雙(2-吡啶基)丙烷、1,4-雙(2-吡啶基)丁烷、1,5-雙(2-吡啶基)戊烷及 1,6-雙(2-吡啶基)己烷。

3,3'-聯吡啶基化合物包括 3,3'-聯吡啶、3,3'-亞乙基聯吡啶、(1,2-雙(3-吡啶基)乙烷)、雙(3-吡啶基)甲烷、1,3-雙(3-吡啶基)丙烷、1,4-雙(3-吡啶基)丁烷、1,5-雙(3-吡啶基)戊烷及 1,6-雙(3-吡啶基)己烷。

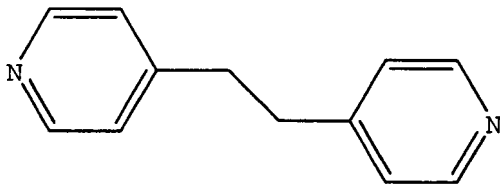
4,4'-聯吡啶基化合物包括例如 4,4'-聯吡啶、4,4'-亞乙基聯吡啶、(1,2-雙(4-吡啶基)乙烷)、雙(4-吡啶基)甲烷、1,3-雙(4-吡啶基)丙烷、1,4-雙(4-吡啶基)丁烷、1,5-雙(4-吡啶基)戊烷及 1,6-雙(4-吡啶基)

己烷。

在這些聯吡啶基化合物之中，4,4'-聯吡啶基化合物較佳，因為已發現以4,4'-聯吡啶為主之化合物以達成低雜質內容物及減少電鍍不足與過度電鍍而論特別有利。特別地，具有結構(IIe)之4,4'-聯吡啶及具有結構(IIf)之4,4'-亞乙基聯吡啶更佳，而以結構(IIf)之4,4'-亞乙基聯吡啶為主之平整劑為目前最佳的平整劑：



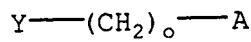
結構 (IIe)



結構 (IIf)

本發明的平整劑化合物為四級化聯吡啶基化合物，典型地藉由將至少一個，而較佳為兩個氮原子烷基化而製備。烷基化係藉由將聯吡啶基化合物與烷基化劑反應而發生。在一些具體例中，烷基化可具有特別適合於形成聚合物之類型（參閱具有下列結構(IIIb)及(IIIc)之烷基化劑）。在一些具體例中，烷基化劑具有與聯吡啶基化合物反應，但不形成聚合物之類型（參閱具有下列結構(IIIa)之烷基化劑）。

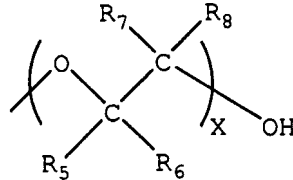
適合與聯吡啶基化合物反應且通常形成非聚合物平整劑的烷基化劑可具有通式結構(IIIa)：



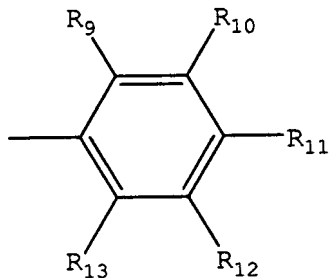
結構 (IIIa)

其中

A 可選自氫、羥基 (-OH)、烷氧基 (-OR₁)、胺 (-NR₂R₃R₄)、二醇 (



)、芳基 (



) 及氫硫基或硫醚 (-SR₁₄) ;

o 為介於 1 與 6 之間的整數，較佳為 1 或 2；及

x 為從 1 至約 4 之整數，較佳為 1 或 2；及

Y 為脫離基。脫離基可選自氯化物、溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、磺酸二甲酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯 (nosylate)。

在上述每個 A 中，從官能基部分出發的單線代表介於 A 部分中的原子 (例如，氧、氮或碳) 與 -(CH₂)_o-伸烷基之碳之間的鍵。另外，在結構 (IIIa) 之 A 部分中代表的 R₁ 至 R₁₄ 基團獨立為氫、具有從 1 至 6 個碳原子 (較佳為 1 至 3 個碳原子) 之經取代或未經取代之烷基、具有從 1 至 6 個碳原子 (較佳為 1 至 3 個碳原子) 之經取代或未經取代之伸烷基或經取代或未經取代之芳基。烷基可以下列取代基中之一或多者取代：鹵素、雜環、烷氧基、

烯氧基、炔氧基、芳氧基、羥基、經保護之羥基、羥羰基、酮基、醯基、醯氧基、硝基、胺基、醯胺基、硝基、磷基、氰基、硫醇、縮酮、縮醛、酯及醚。各種烷基 R 通常為未經取代之烷基。

關於芳基， R_6 至 R_{10} 碳中任一者與相鄰的 R 基團及與彼等鍵結的碳可一起形成芳基，亦即芳基包含稠合環結構，諸如萘基。

例示之 A 基團包括：氫、羥基 ($-OH$)、甲氧基 ($-OCH_3$)、乙氧基 ($-OCH_2CH_3$)、丙氧基 ($-OCH_2CH_2CH_3$)

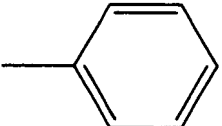
或 $\begin{array}{c} \text{---OCHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、胺基 ($-NH_2$)、甲基胺基 ($-NHCH_3$)、

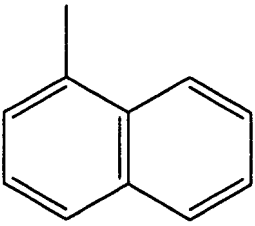
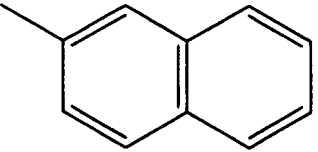
二甲基胺基 ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---N---CH}_3 \end{array}$)、乙二醇 ($-O-CH_2CH_2-OH$)、

二伸乙甘醇 ($\left(\text{---O---CH}_2\text{CH}_2 \right)_2 \text{OH}$)、

丙二醇 ($-OCH_2CH_2CH_2-OH$ 或 $\begin{array}{c} \text{---OCHCH}_2\text{---OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、

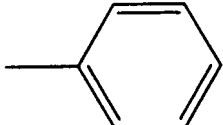
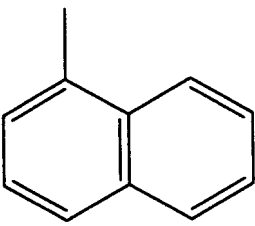
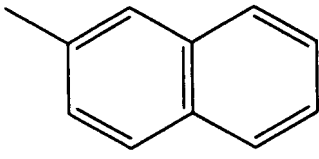
二伸丙甘醇 ($\left(\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_2 \text{OH}$ 或 $\begin{array}{c} \left(\text{---OCHCH}_2 \right)_2 \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、

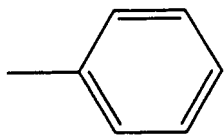
苯基 ()、

萘基 ( 或 ) 及氫硫基

($-SH$) 或每一該等之衍生物。

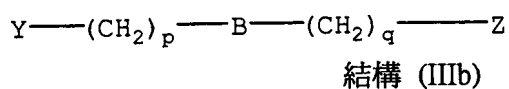
較佳地，A 係選自：氫、羥基 ($-OH$)、甲氧基 ($-$

OCH_3)、乙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、丙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 或 $\begin{array}{c} \text{---OCHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、乙二醇 ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、二伸乙甘醇
 ($\left(\text{---O---CH}_2\text{CH}_2 \right)_2^{\text{OH}}$)、丙二醇 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 或
 $\begin{array}{c} \text{---OCHCH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、苯基 () 及萘基 ()
 或 ) 或每一該等之衍生物。

更佳地，A 係選自：羥基 ($-\text{OH}$)、乙二醇 ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、丙二醇 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 $\begin{array}{c} \text{---OCHCH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)
) 及苯基 () 或每一該等之衍生物。

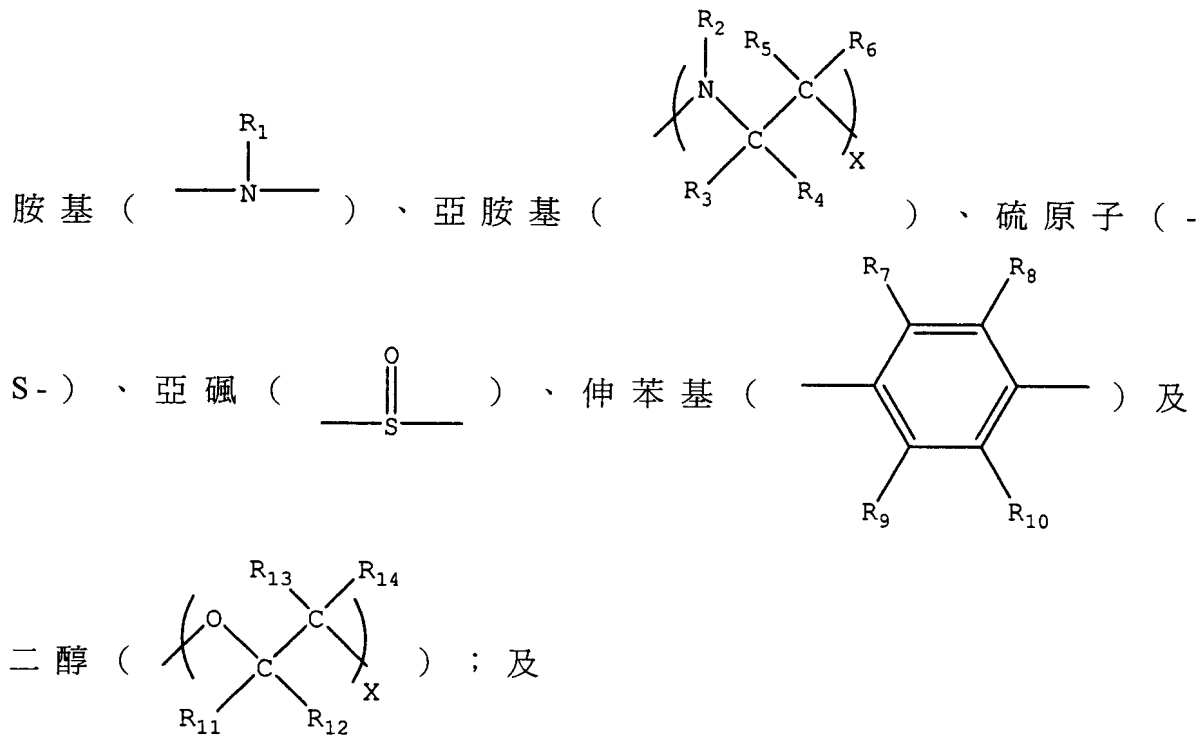
較佳地，在結構 (IIIa) 之烷基化劑中，o 為 1 或 2，且 Y 為氯化物。

與聯吡啶基化合物反應且通常形成聚合物平整劑的烷基化劑可具有通式結構 (IIIb) :



其中

B 可選自：單鍵、氧原子 ($-\text{O}-$)、氫氧基甲烷 (methenyl hydroxide) ($\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{H} \end{array}$)、羰基 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$)、



p 及 q 可相同或不同，且為介於 0 與 6 之間的整數，較佳為從 0 至 2，其中 p 及 q 中至少一者為至少 1；

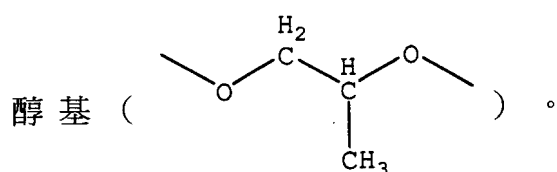
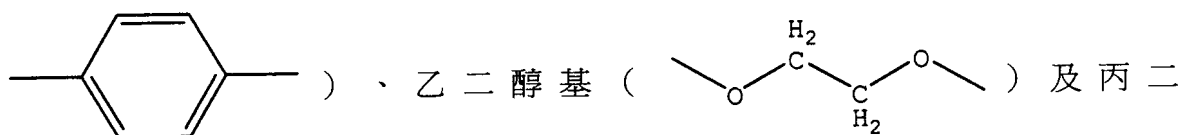
X 為從 1 至約 4 之整數，較佳為 1 或 2；及

Y 及 Z 為脫離基。脫離基可選自例如氯化物、溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、甲基硫酸酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯。

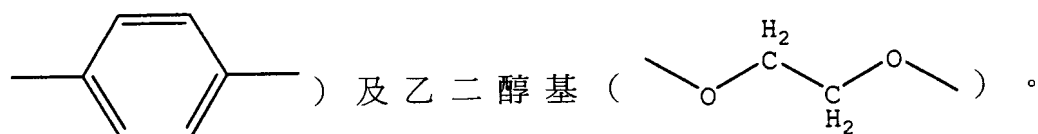
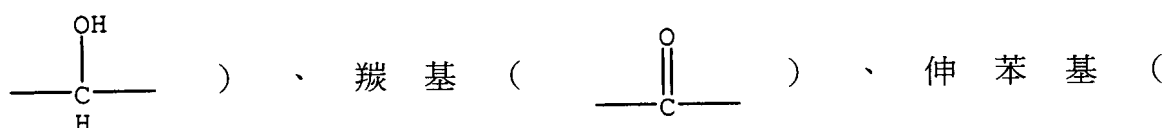
在上述每個 B 基團中，從官能基部分出發的單線代表介於 B 部分中的原子（例如，氧、氮或碳）與 $-(CH_2)_p-$ 及 $-(CH_2)_q-$ 伸烷基之碳之間的鍵。另外，在結構 (IIIb) 之 B 部分中代表的 R_1 至 R_{14} 基團獨立為氫、具有從 1 至 6 個碳原子（較佳為 1 至 3 個碳原子）之經取代或未經取代之烷基、具有從 1 至 6 個碳原子（較佳為從 1 至 3 個碳原子）之經取代或未經取代之伸烷基或經取代或未經取代之芳基。烷基可以下列取代基中之一或多者取代：鹵素

、雜環、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、羥基、經保護之羥基、羥羰基、酮基、醯基、醯氧基、硝基、胺基、醯胺基、硝基、膦基、氰基、硫醇、縮酮、縮醛、酯及醚。各種 R 基團通常為氫或未經取代之烷基，而 R 基團甚至更佳為氫。

較佳地，B 係選自：氧原子 (-O-)、氫氧基甲烷 (



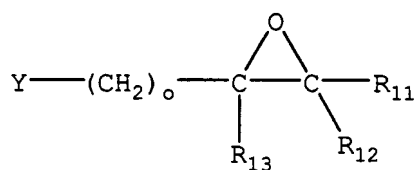
更佳地，B 係選自：氧原子 (-O-)、氫氧基甲烷 (



較佳地，在結構 (IIIb) 之烷基化劑中，p 及 q 二者皆為 1 或二者皆為 2，且 Y 及 Z 二者皆為氫化物。

與聯吡啶基化合物反應時可形成聚合物平整劑的烷基化劑的另一類別包括環氧乙烷環且具有通式結構 (IIIc)

:



結構 (IIIc)

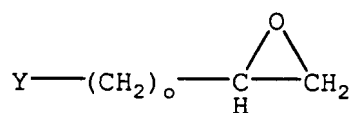
其中

R_{11} 、 R_{12} 及 R_{13} 為氫或具有從 1 至 6 個碳原子（較佳為從 1 至 3 個碳原子）之經取代或未經取代之烷基；

o 為介於 1 與 6 之間的整數，較佳為 1 或 2；及

Y 為脫離基。脫離基可選自例如氯化物、溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、甲基硫酸酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯。

較佳地， R_{11} 、 R_{12} 及 R_{13} 為氫且烷基化劑具有下列通式結構：



其中 o 及 Y 係關於結構 (IIIc) 所定義。

較佳地， o 為 1， Y 為氯化物且通式結構 (IIIc) 之烷基化劑為表氯醇。

反應產物引起脫離基在反應混合物中形成陰離子。因為氯化物常被添加至電解銅電鍍組成物中，所以 Y 及 Z 較佳為氯化物。雖然可使用其他的脫離基形成本發明的平整化合物，但是這些較不理想，因為彼等可能不利地影響電解電鍍組成物。以例如溴化物或碘化物電荷平衡的平整

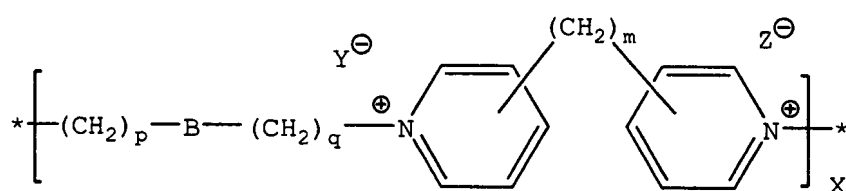
劑較佳地在平整化合物添加至本發明的電解銅電鍍組成物中之前先以氯化物離子交換。

特殊的上述結構 (IIIa) 之烷基化劑包括例如 2-氯乙醚、苯甲基氯、2-(2-氯乙氧基)乙醇、氯乙醇、1-(氯甲基)-4-乙烯苯及 1-(氯甲基)萘。特殊的上述結構 (IIIb) 之烷基化劑包括例如 1-氯-2-(2-氯乙氧基)乙烷、1,2-雙(2-氯乙氧基)乙烷、1,3-二氯丙-2-酮、1,3-二氯丙-2-醇、1,2-二氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷、1,8-二氯辛烷、1,2-二(2-氯乙基)醚、1,4-雙(氯甲基)苯、間-(氯甲基)苯及鄰-(氯甲基)苯。特殊的上述結構 (IIIc) 之烷基化劑為表氯醇。烷基化劑可包含上述氯化烷基化劑之溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、磺酸二甲酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯衍生物，但是這些較不理想，因為氯化物離子典型地被添加至電解銅電鍍組成物中，而其他的陰離子可干擾銅沉積。

各種廣泛的平整劑化合物可從具有通式結構 (I)、(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe) 及 (IIIf) 之聯吡啶基化合物與具有通式結構 (IIIa)、(IIIb) 及 (IIIc) 之烷基化反應而製備。用於製備平整劑化合物的反應可根據 Nagase 等人之美國專利第 5,616,317 號中所述之條件發生，藉此併入猶如以其全文陳述之其完整揭示內容。在反應中，脫離基

係在吡啶基環上的氮原子與在二鹵素化合物中的亞甲基反應且鍵結時置換。較佳地，反應發生在可相容之有機溶劑中，較佳地具有高沸點，諸如乙二醇或丙二醇。

在一些具體例中，本發明的平整劑化合物為聚合物且平整劑可藉由選擇反應條件（亦即溫度、濃度及烷基化劑）而製備，使得聯吡啶基化合物與烷基化劑聚合，其中聚合物的重複單元包含從聯吡啶基化合物所衍生之一部分及從烷基化劑所衍生之一部分。在一些具體例中，聯吡啶基化合物具有結構（IIa）及烷基化劑具有上述結構（IIIb）中所述之通式結構。因此，在一些具體例中，平整劑化合物為包含下列通式結構（IV）之聚合物：

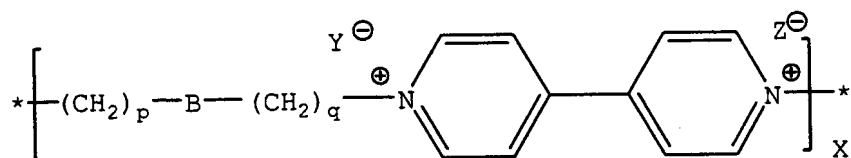


結構 (IV)

其中 B、m、p、q、Y 及 Z 係關於結構（IIa）及（IIIb）所定義；且 X 為至少 2 之整數。較佳地，X 係從 2 至約 100 為範圍，諸如從約 2 至約 50，從約 2 至約 25，而甚至更佳從約 4 至約 20。

如上所述，較佳的聯吡啶基化合物具有通式結構（IIId），使得較佳的平整劑係以 4,4'-聯吡啶基化合物為主。在一些較佳的具體例中，平整劑化合物為結構（IIe）之 4,4'-聯吡啶與結構（IIIb）之烷基化劑的反應產物。反應條件（亦即溫度、相對濃度及烷基化劑的選擇）可經選

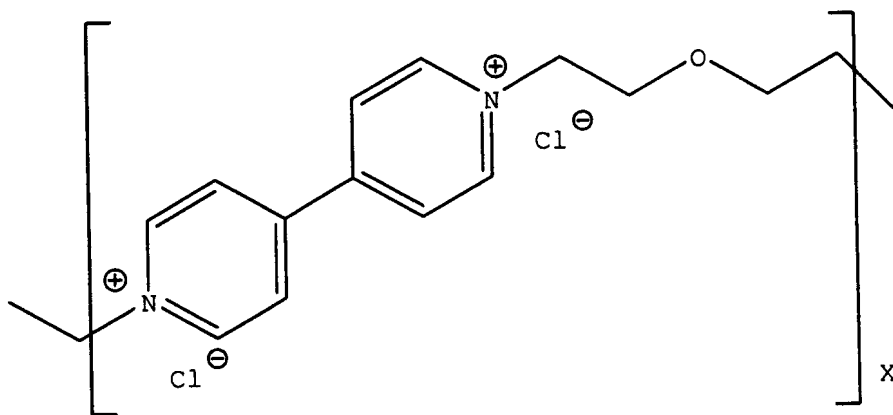
擇使得 4,4'-聯吡啶與烷基化劑聚合，其中聚合物的重複單元包含從 4,4'-聯吡啶所衍生之一部分及從烷基化劑所衍生之一部分。因此，在一些具體例中，平整劑化合物為包含下列通式結構 (V) 之聚合物：



結構 (V)

其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義；且 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20。

在結構 (V) 之平整劑類別中的一種特別的平整劑化合物為 4,4'-聯吡啶與其中 B 為氧原子，p 及 q 二者為 2，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1-氯-2-(2-氯乙氧基)乙烷）的反應產物。此平整劑化合物為包含下列結構 (VI) 之聚合物：

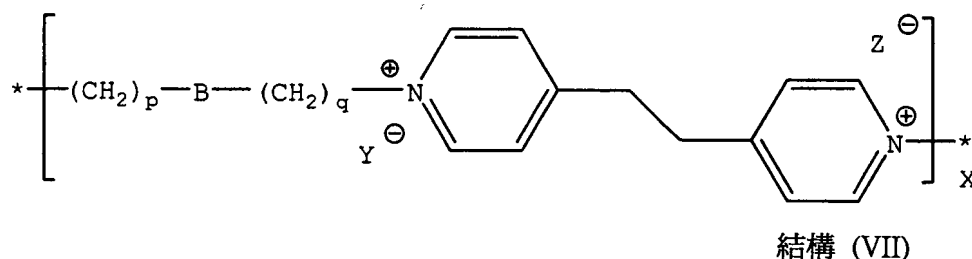


結構 (VI)

其中 x 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2

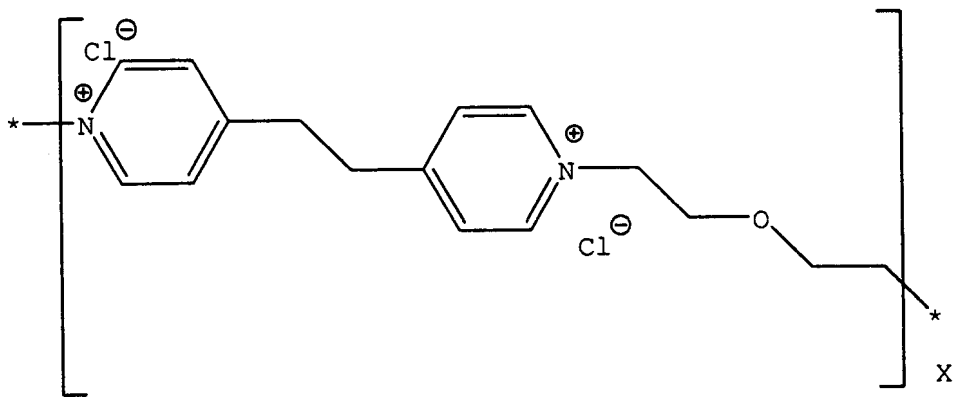
至 50，而更佳從 3 至約 20。

在一些較佳的具體例中，平整劑化合物為結構 (IIIf) 之 4,4'-聯吡啶與結構 (IIIb) 之烷基化劑的反應產物。反應條件 (亦即溫度、相對濃度及烷基化劑的選擇) 可經選擇使得 4,4'-亞乙基聯吡啶與烷基化劑聚合，其中聚合物的重複單元包含從 4,4'-亞乙基聯吡啶所衍生之一部分及從烷基化劑所衍生之一部分。因此，在一些具體例中，平整劑化合物為包含下列通式結構 (VII) 之聚合物：



其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義；且 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20。

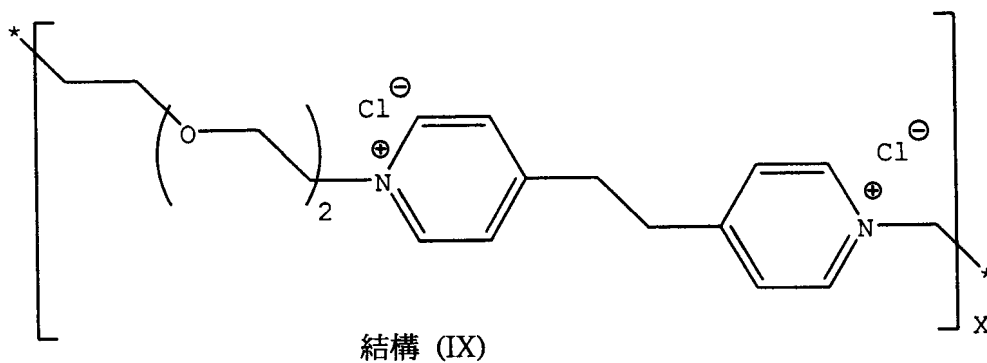
在結構 (VII) 之平整劑類別中的一種特別的平整劑化合物為可從 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為氧原子，p 及 q 二者為 2，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑 (亦即 1-氯-2-(2-氯乙氧基)乙烷) 反應所製備之聚合物。此平整劑化合物為包含下列結構 (VIII) 之聚合物：



結構 (VIII)

其中 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20，諸如從約 4 至約 8，或從約 12 至約 16。在一個較佳的結構 (VIII) 之平整劑中，X 為從約 5 至約 6 之平均值。在一個較佳的結構 (VIII) 之平整劑中，X 為從約 13 至約 14 之平均值。

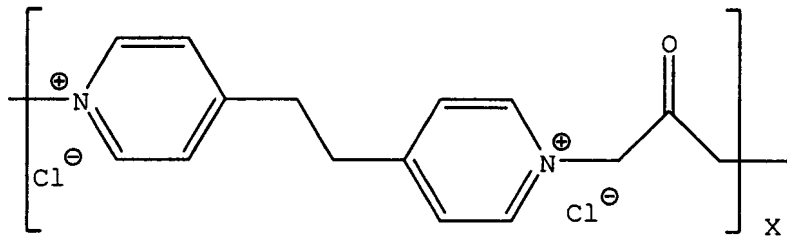
在結構 (VII) 之平整劑類別中的另一平整劑化合物為可藉由 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為乙二醇，p 及 q 二者為 2，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1,2-雙（2-氯乙氧基）乙烷）反應所製備之聚合物。此平整劑化合物為包含下列結構 (IX) 之聚合物：



結構 (IX)

其中 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20。

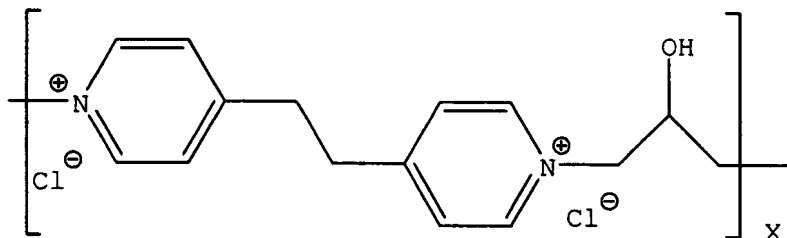
在結構 (VII) 之平整劑類別中的另一平整劑化合物為可藉由 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為羰基，p 及 q 二者為 1，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1,3-二氯丙-2-酮）反應所製備之聚合物。此平整劑化合物為包含下列結構 (X) 之聚合物：



結構 (X)

其中 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20。

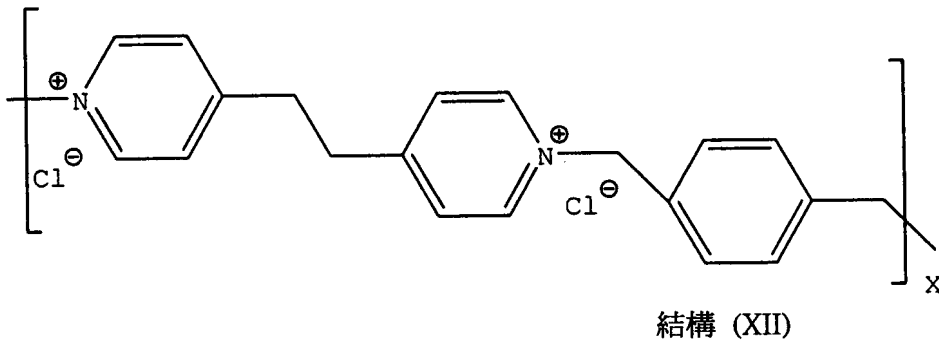
在結構 (VII) 之平整劑類別中的另一平整劑化合物為可藉由 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為氫氧基甲烷，p 及 q 二者為 1，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1,3-二氯丙-2-醇）反應所製備之聚合物。此平整劑化合物為包含下列結構 (XI) 之聚合物：



結構 (XI)

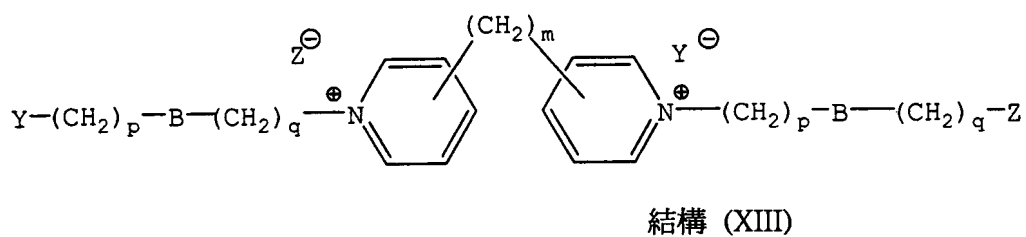
其中 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20。

在結構 (VII) 之平整劑類別中的另一平整劑化合物為可藉由 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為伸苯基，p 及 q 二者為 1，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1,4-雙（氯甲基）苯）反應所製備之聚合物。此平整劑化合物為包含下列結構 (XII) 之聚合物：



其中 X 為至少 2 之整數，較佳從 2 至 100，諸如從 2 至 50，而更佳從 3 至約 20。

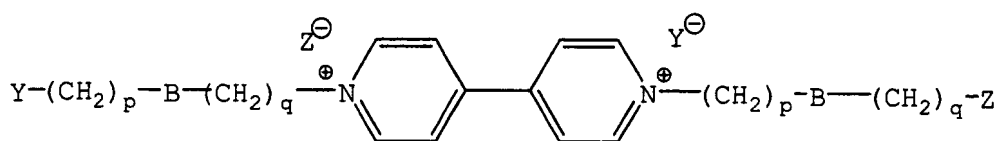
在一些具體例中，平整劑化合物可藉由具有結構 (IIa) 之聯吡啶基化合物與具有上述結構 (IIIb) 中所述之通式結構的烷基化劑以不形成聚合物平整劑的方式反應而製備。換言之，平整劑可藉由選擇反應條件（亦即溫度、濃度、其中的烷基化劑）而製備，使得聯吡啶基化合物與烷基化劑反應，但不聚合。平整劑化合物可包含下列結構 (XIII)：



其中 B、m、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIa) 及 (

IIIb) 所定義。

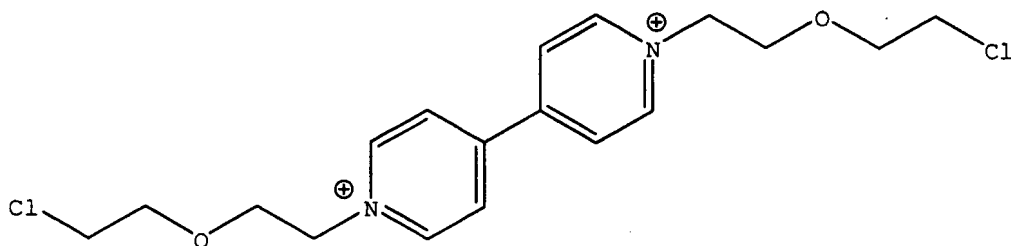
如上所述，較佳的聯吡啶基化合物具有通式結構 (IIId)，使得較佳的平整劑係以 4,4'-聯吡啶基化合物為主。在一些較佳的具體例中，平整劑化合物為結構 (IIe) 之 4,4'-聯吡啶與結構 (IIIb) 之烷基化劑的反應產物且可包含下列結構 (XIV)：



結構 (XIV)

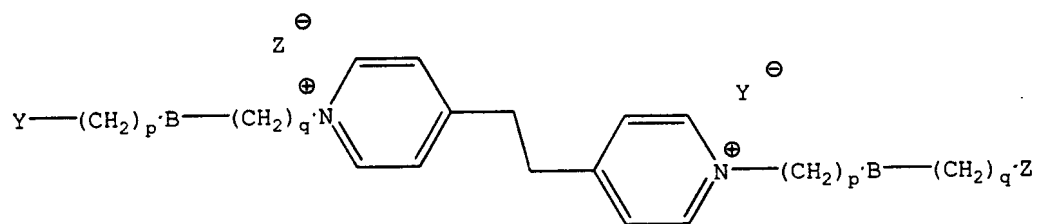
其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義。

在結構 (XIV) 之平整劑類別中的一種特別的平整劑化合物為 4,4'-聯吡啶與其中 B 為氧原子，p 及 q 二者為 2，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1-氯-2-(2-氯乙氧基)乙烷）的反應產物。此平整劑化合物可包含下列結構 (XV)：



結構 (XV)

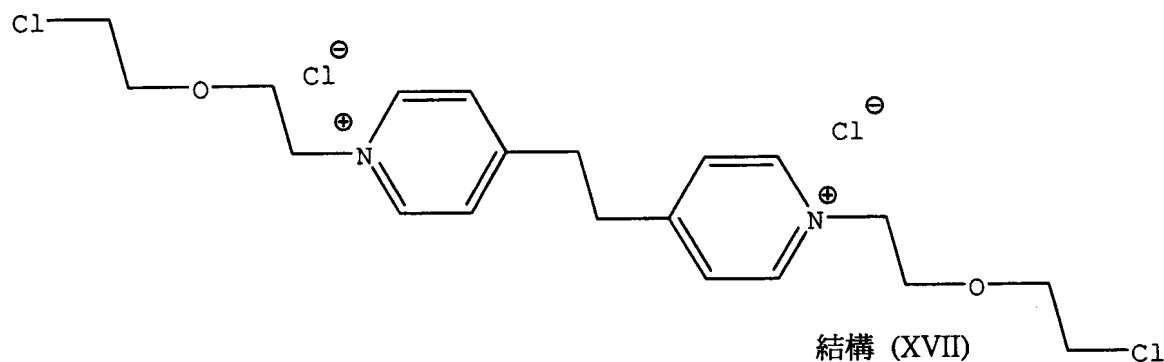
在一些較佳的具體例中，平整劑化合物為結構 (IIIf) 之 4,4'-聯吡啶與結構 (IIIb) 之烷基化劑的反應產物。在一些具體例中，因此平整劑化合物可包含下列結構 (XVI)：



結構 (XVI)

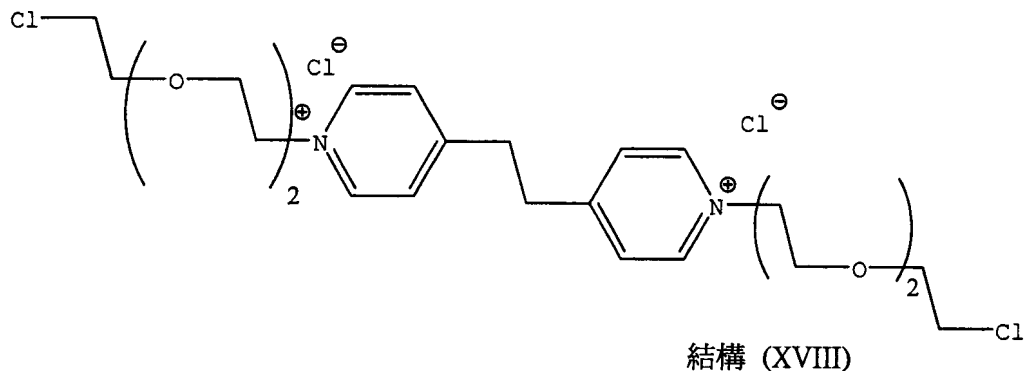
其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義。

在結構 (XVI) 之平整劑類別中的一種特別的平整劑化合物為 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為氧原子，p 及 q 二者為 2，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1-氯-2-(2-氯乙氧基)乙烷）的反應產物。此平整劑化合物可包含下列結構 (XVII)：

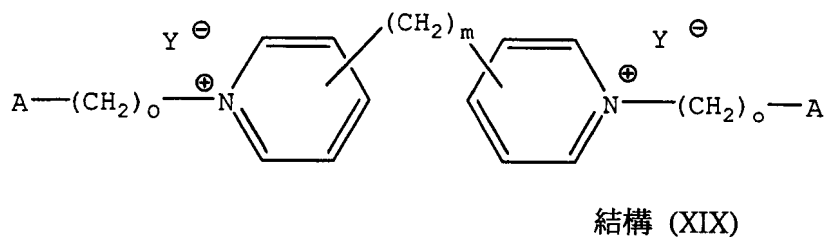


結構 (XVII)

在結構 (XVI) 之平整劑類別中的另一平整劑化合物為可藉由 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 B 為乙二醇，p 及 q 二者為 2，且 Y 及 Z 二者為氯化物之烷基化劑（亦即 1,2-雙(2-氯乙氧基)乙烷）反應所製備之聚合物。此平整劑化合物可包含下列結構 (XVIII)：

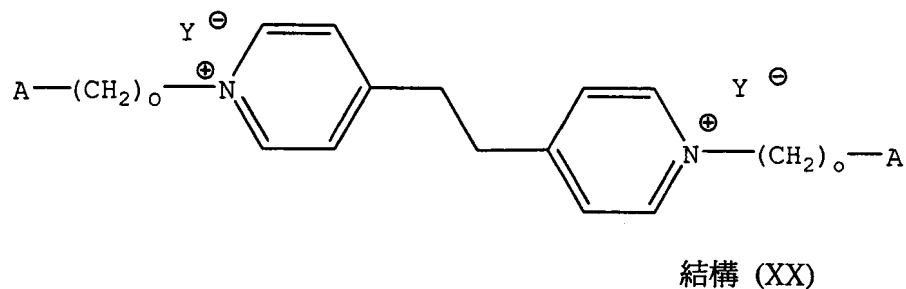


在一些具體例中，平整劑化合物可藉由具有結構 (IIa) 之聯吡啶分子與具有上述結構 (IIIa) 中所述之通式結構的烷基化劑反應而製備。此平整劑化合物可包含下列結構 (XIX)：



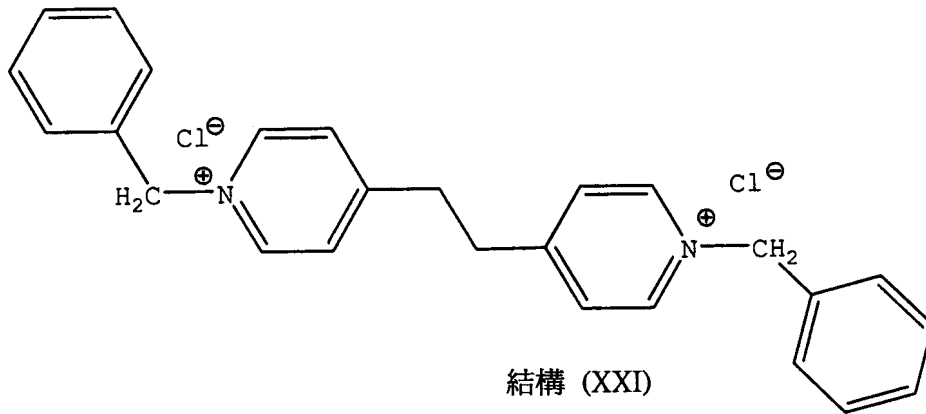
其中 A、m、o 及 Y 係關於結構 (IIa) 及 (IIIa) 所定義。

在一些較佳的具體例中，平整劑化合物為結構 (IIif) 之 4,4'-聯吡啶與結構 (IIIa) 之烷基化劑的反應產物。在一些具體例中，因此平整劑化合物可包含下列結構 (XX)：



其中 A、o 及 Y 係關於結構 (IIIa) 所定義。

在結構 (XX) 之平整劑類別中的一種特別的平整劑化合物為 4,4'-亞乙基聯吡啶與其中 A 為苯基，o 為 1，且 Y 為氯化物之烷基化劑（亦即苯甲基氯）的反應產物。此平整劑化合物可包含下列結構 (XXI)：



可將平整劑化合物添加至介於約 0.1 毫克/公升與約 400 毫克/公升之間，諸如從約 1 毫克/公升至約 40 毫克/公升，較佳從約 2 毫克/公升至約 10 毫克/公升之濃度的電解銅沉積化學中。平整劑典型地在包含高份量的高沸點二醇（諸如乙二醇或丙二醇）之反應溶劑中製備。接著將溶液以高純度水稀釋至最終體積。可使用包含平整劑化合物的等分試樣添加平整劑至上述指明之濃度的電解銅電鍍組成物中。有利地，已發現電解銅電鍍組成物能耐受與習知的平整劑化合物相比而相對更高濃度之本發明的平整劑化合物。換言之，電解銅電鍍組成物可耐受更高濃度之本發明的平整劑化合物，沒有負面衝擊間隙填充或抑制超填充，使得包含相對高濃度之本發明的平整劑之組成物超填充小特徵，而不是可造成空隙及細縫形成的保形填充。

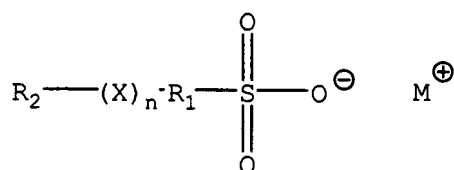
本發明的電解沉積化學另外包含銅離子源、氯化物離

子源、酸、促進劑及抑制劑。組成物可包含沉積性質的其他材料，諸如濕潤劑、晶粒細化劑、第二亮光劑、載劑、平整劑及類似物。在其中欲沉積合金的具體例中，電解銅沉積化學進一步包含合金化金屬之金屬離子源，其可選自錫離子源、銀離子源、鋅離子源、錳離子源、銦離子源、鉍離子源或過渡或耐火金屬離子源。

促進劑及抑制劑以有利於增強互連特徵的由下向上填充且抑制保形和次保形填充的方式一起作用。保形電鍍係以在特徵的所有點上有均等厚度的沉積物為特性且可導致細縫形成。保形電鍍起因於沿著側壁及通孔底部相對均等的銅沉積抑制作用，致使在特徵的側壁及底部二者上相對均等的銅沉積速率。沿著側壁的銅生長會聚在朝向通孔中心的一些點上，形成細縫。

為了達成無缺陷填充，亦即無空隙及無細縫，在底部的沉積速率應該遠超過於側壁上的沉積速率。例如，在銅金屬化期間，沿著底部的銅沉積速率（亦即由下向上或垂直生長速率）較佳地比沿著側壁的銅沉積速率（亦即橫向或水平生長速率）更快至少一個數量級。

促進劑可包括有機硫化合物。以申請者目前更中意的有機硫化合物為水溶性有機二價硫化合物。在一個較佳的具體例中，有機硫化合物具有下列通式結構（1）：



結構 (1)

其中

X 為 O 或 S，以 S 較佳；

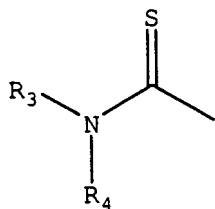
n 為 1 至 6；

M 為符合價數所必須之氫、鹼金屬或銨；

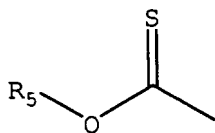
R₁ 為 1 至 8 個碳原子之伸烷基或環伸烷基、6 至 12 個碳原子之芳族烴或脂族芳族烴；及

R₂ 係選自 MO₃SR₁（其中 M 及 R₁ 如上述所定義）、

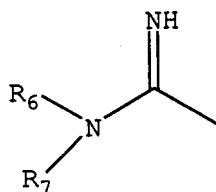
以下式代表的硫代胺基甲酸酯：



以下式代表的黃酸酯：

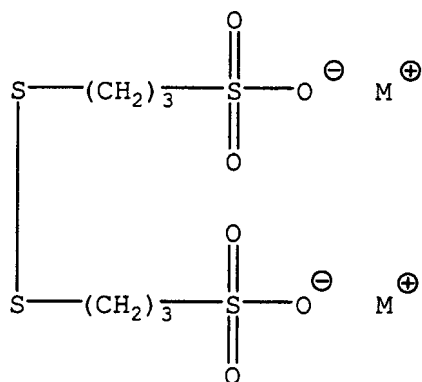


及以下式代表的胺基亞胺：



其中 R₃、R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 獨立為氫、1 至 4 個碳原子之烷基、雜環基或芳族基團。較佳地，X 為硫，且 n 為 2。

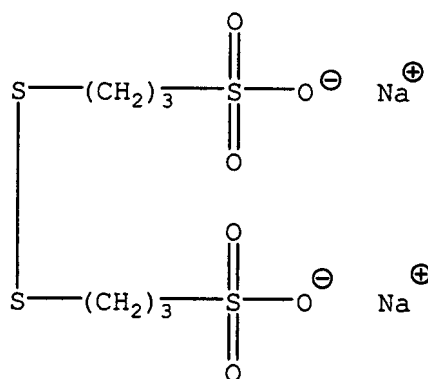
較佳的結構（1）之有機硫化合物具有下列通式結構（2）：



結構 (2)

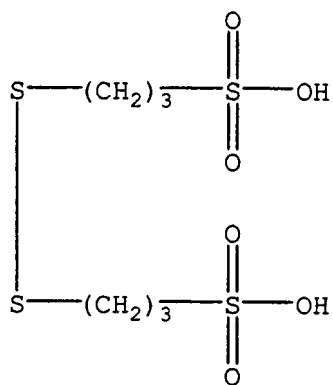
其中 M 為具有足以平衡氧原子上的負電荷之電荷的相對離子。M 可為例如質子、鹼金屬離子（諸如鈉及鉀）或另一電荷平衡陽離子（諸如銨或四級胺）。

結構 (2) 之有機硫化合物的一個實例為 3,3'-二硫雙 (1-丙烷磺酸) 之鈉鹽，其具有下列結構 (3)：



結構 (3)

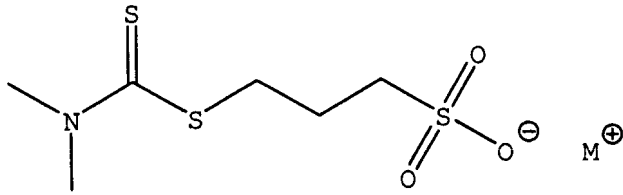
結構 (2) 之有機硫化合物的尤其佳實例為 3,3'-二硫雙 (1-丙烷磺酸)，其具有下列結構 (4)：



結構 (4)

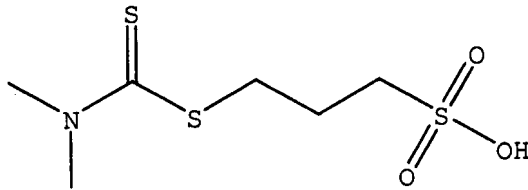
另一較佳的結構 (1) 之有機硫化合物具有下列通式

結構 (5) :



結構 (5)

結構 (5) 之有機硫化合物的一個實例為 3-(二甲基硫代胺甲硫醯基)丙烷-1-磺酸 (3-(dimethylcarbamothioylthio)propane-1-sulfonic acid) :



結構 (6)

有機硫化合物可以介於約 1 毫克/公升與約 50 毫克/公升 (ppm) 之間，典型為介於約 3 毫克/公升與約 30 毫克/公升之間，諸如介於約 15 毫克/公升與 25 毫克/公升之間的濃度添加。在較佳的具體例中，有機硫化合物為以約 20 毫克/公升之濃度添加的 3,3'-二硫雙 (1-丙烷磺酸)。

抑制劑典型地包含與鹼部分共價鍵結之聚醚基團。一種可適用之抑制劑類別包含與胺部分共價鍵結之聚醚基團。另一種可適用之抑制劑類別包含與醇起始部分共價鍵結之聚醚基團。

關於包含與胺部分共價鍵結之聚醚基團的抑制劑，胺可為一級胺、二級胺、三級胺或四級胺。一級、二級及三級胺為弱鹼，並在添加至包含酸的溶液中時成為質子化且帶有正電荷。四級胺包含四個氮取代基，而因此具有與溶

液 pH 無關的正電荷。一級、二級、三級及四級胺可為經取代或未經取代之烷基胺、經取代或未經取代之環烷基胺、經取代或未經取代之芳族胺、經取代或未經取代之雜芳基胺、經取代或未經取代之烷基醚胺及經取代或未經取代之芳族烷基胺。

這些抑制劑包含至少一個胺官能基，較佳為介於 2 個胺官能基與 5 個胺官能基之間。據此，胺可為胺、二胺、三胺、四胺、五胺或甚至更多胺。烷基胺的烷基可為經取代或未經取代之烷基，較佳為具有介於 1 與 8 個碳之間的短鏈烴，其可為支鏈或直鏈。例示之烷基胺可包括甲胺、乙胺、丙胺、正丁胺、異丁胺、第三丁胺、乙二胺、二乙三胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、2-丁烯-1,4-二胺及其他等。環烷基胺的環烷基典型地包含 5-或 6-碳環，雖然雙環、三環及更高的多環烷基胺亦可適用。例示之環烷基胺包括經取代或未經取代之環戊胺、環己胺、環戊胺、環戊二胺、環己胺、環戊胺、環烷基三胺及更高的環烷基胺。烷基醚胺較佳地包含以典型地具有介於 1 與 8 個碳之間的短鏈烴定義之醚部分，諸如二伸乙甘醇二胺及三伸乙甘醇二胺。

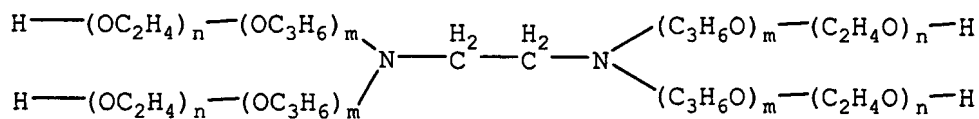
氮原子可與一、二或三個 PO/EO 聚醚共價鍵結。氮原子較佳地可與二個 PO/EO 聚醚共價鍵結。聚醚基團包含重複單元鏈，其中重複單元鏈可藉由聚合環氧化物單體而形成。在較佳的具體例中，環氧化物單體係選自環氧乙烷單體、環氧丙烷單體及其組合。聚醚較佳地包含藉由聚

合環氧乙烷單體及環氧丙烷單體二者所形成的重複單元鏈。據此，在聚醚中的環氧乙烷（EO）重複單元對環氧丙烷（PO）重複單元之比可介於約 1：9 與約 9：1 之間。在一些具體例中，此比係介於約 2：3 與約 3：2 之間，諸如約 1：1。在一些具體例中，聚醚包含介於約 1 與 30 個 EO 重複單元及介於約 30 與約 1 個 PO 重複單元，諸如介於約 7 與約 15 個 EO 重複單元及介於約 15 與約 7 個 PO 重複單元。在目前較佳的具體例中，聚醚包含例如約 11 個 EO 重複單元及約 13 個 PO 重複單元。在另一較佳的具體例中，聚醚包含例如約 7 或 8 個 EO 重複單元及約 9 個 PO 重複單元。據此，聚醚的分子量可介於低至約 100 公克/莫耳與高至約 3600 公克/莫耳之間，較佳為介於約 1000 公克/莫耳與約 1800 公克/莫耳之間，而在一些具體例中，介於約 1200 公克/莫耳與約 1400 公克/莫耳之間。

聚醚較佳地包含呈無規、交替或嵌段組態之 EO 重複單元及 PO 重複單元。在無規組態中，EO 重複單元及 PO 重複單元具有沿著聚醚鏈不可辨識之直鏈圖案。在交替組態中，EO 重複單元及 PO 重複單元係根據一些限定圖案交替，諸如 EO-PO、PO-EO 及其他交替圖案之重複單元。共聚物可呈嵌段組態排列。在嵌段組態中，聚醚鏈的直鏈部位包含與 PO 重複單元嵌段鍵結之 EO 重複單元嵌段。聚醚鏈可包含雙嵌段。換言之，鏈可包含與 PO 重複單元的第二嵌段鍵結之 EO 重複單元的第二嵌段。另一選擇地，鏈可包含與 EO 重複單元的第二嵌段鍵結之 PO 重複單

元的第一嵌段。在更複雜的嵌段組態中，聚醚鏈可包含三嵌段（EO 嵌段-PO 嵌段-EO 嵌段或 PO 嵌段-EO 嵌段-PO 嵌段）、四嵌段、五嵌段或更多嵌段排列。在嵌段組態的一些具體例中，重複單元的每個嵌段包含介於約 1 與約 30 個重複單元，更佳為介於約 7 與約 15 個重複單元。在包含 PO 嵌段-EO 嵌段-PO 嵌段的三嵌段組態之較佳的具體例中，與陽離子種類鍵結之第一個 PO 嵌段包含介於約 7 與約 15 個 PO 重複單元，與 PO-嵌段鍵結之第二個 EO-嵌段包含介於約 7 與約 15 個重複單元，而與第二個 EO-嵌段鍵結之第三個 PO-嵌段包含介於約 1 與約 5 個重複單元。

本發明的抑制劑化合物具有介於約 1000 與約 30,000 之間的分子量。包含與胺共價鍵結之聚醚基團的例示之抑制劑化合物以結構 (A) 顯示：



結構 (A)

其中 n 可介於 1 與約 30 之間及 m 可介於 1 與約 30 之間。據此，具有結構 (A) 之抑制劑化合物包含介於約 4 與約 120 個總 PO 重複單元及介於約 4 與約 120 個總 EO 重複單元在 4 個 PO/EO 嵌段共聚物上。在單一 PO/EO 嵌段共聚物上的 PO（疏水性單元）嵌段之分子量可介於約 50 公克/莫耳與約 1800 公克/莫耳之間，而在單一 PO/EO 嵌段共聚物上的 EO（親水性單元）嵌段之分子量可介於

約 40 公克/莫耳與約 1400 公克/莫耳之間。單一 PO/EO 共聚物之分子量可介於約 100 公克/莫耳與約 3600 公克/莫耳之間。例示之具有結構 (A) 之抑制劑化合物可取自 BASF Corporation of Mt. Olive, New Jersey 以 Tetronic® 704 為商品名。此抑制劑化合物以全部四個 PO/EO 嵌段共聚物上總共約 52 個 PO 重複單元而言以每一 PO/EO 嵌段共聚物包含約 13 個 PO 重複單元及以全部四個 PO/EO 嵌段共聚物上總共約 44 個 EO 重複單元而言以每一 PO/EO 嵌段共聚物包含約 11 個 EO 重複單元。據此，Tetronic® 704 的總 Mw 係介於約 5000 公克/莫耳與約 5500 公克/莫耳之間。另一例示之結構 (A) 之嵌段共聚物亦可取自 BASF Corporation 以 Tetronic® 504 為商品名。此抑制劑化合物以全部四個 PO/EO 嵌段共聚物上總共約 36 個 PO 重複單元而言以每一 PO/EO 嵌段共聚物包含約 9 個 PO 重複單元及以全部四個 PO/EO 嵌段共聚物上總共約 30 個 EO 重複單元而言以每一 PO/EO 嵌段共聚物包含約 7.5 個 EO 重複單元。據此，Tetronic® 504 的總 Mw 係介於約 3200 公克/莫耳與約 3600 公克/莫耳之間。浴組成物可包含結構 (A) 之嵌段共聚物的混合物。

上述之抑制劑化合物可以介於約 10 毫克/公升與約 1000 毫克/公升，較佳為介於約 50 毫克/公升與約 200 毫克/公升之濃度存在於整個浴中。以在這些濃度範圍內的聚醚抑制劑添加至銅電鍍組成物中足以填充在積體電路裝置中的複雜特徵，具有減少初期招落、底部空隙化或側壁

空隙化的添加利益。

關於包含與包含從醇起始部分衍生之醚基團的起始部份共價鍵結之聚醚基團的抑制劑，此抑制劑包含至少兩個不同的醚官能基：（1）從醇與聚醚鏈之無規二醇單元之間的反應衍生之醚基團，及（2）從聚醚鏈內的無規二醇單元之間的反應衍生之醚基團。在另一態樣中，聚醚鏈缺少起始部分，而因此缺少從醇或任何其他起始部分與聚醚鏈的無規二醇單元之間的反應衍生之醚基團。

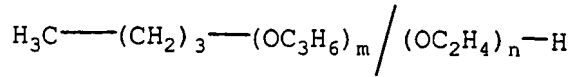
在其中聚醚鏈包含起始部分（其包含從醇衍生之醚基團）的那些具體例中，適合的醇包括經取代或未經取代之非環醇及經取代或未經取代之環醇。醇包含至少一個羥基，且因此可為醇或多元醇，多元醇包含二或多個羥基，諸如介於約 2 個羥基與約 6 個羥基之間。非環醇包含經取代或未經取代之烷基，較佳為具有介於 1 與約 12 個，較佳為介於約 4 與約 10 個碳之間的短鏈烴，其可為支鏈或直鏈。例示之非環醇尤其包括正丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇、新戊醇、第三戊醇、乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇及甘油。環烷基典型地包含介於約 3 與約 8-碳環之間，更典型為 5-至 7-碳環，雖然雙環、三環及更高的多環烷基亦可適用。例示之環醇尤其包括環戊醇、1,2-環戊烷二醇、1,3-環戊烷二醇、環己醇、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇及環己六醇。

聚醚包含無規二醇單元鏈，其中無規二醇單元鏈可藉由聚合環氧化物單體而形成。聚醚較佳地包含藉由聚合環

氧乙烷單體及環氧丙烷單體二者所形成的無規二醇單元鏈。在聚醚中的環氧乙烷（EO）二醇單元對環氧丙烷（PO）二醇單元之比可介於約 1：9 與約 9：1 之間。在一些具體例中，此比係介於約 1：3 與約 3：1 之間，諸如約 1：1。無規聚醚可包含至多約 800 個 EO 二醇單元及至多約 250 個 PO 二醇單元。在一些具體例中，無規聚醚包含介於約 1 與約 120 個 EO 二醇單元及介於約 120 與約 1 個 PO 二醇單元，諸如介於約 15 與約 60 個 EO 二醇單元及介於約 60 與約 15 個 PO 二醇單元。在較佳的具體例中，無規聚醚包含介於約 20 與約 25 個 EO 二醇單元及介於約 15 與約 20 個 PO 二醇單元。在另一較佳的具體例中，無規聚醚包含介於約 38 與約 42 個 EO 二醇單元及介於約 28 與約 32 個 PO 二醇單元。在又另一較佳的具體例中，無規聚醚包含介於約 56 與約 60 個 EO 二醇單元及介於約 42 與約 46 個 PO 二醇單元。

無規聚醚之分子量可低至約 1000 公克/莫耳及高至約 90,000 公克/莫耳，較佳為介於約 3000 公克/莫耳與約 30,000 公克/莫耳之間，而更佳為介於約 3000 公克/莫耳與約 12,000 公克/莫耳之間。

包含與從醇衍生之部分共價鍵結之聚醚基團的例示之抑制劑化合物以結構（B）顯示。結構（B）為包含與從正丁醇衍生之部分共價鍵結之 PO/EO 無規共聚物的具下式結構之抑制劑：



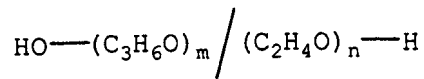
結構 (B)

其中 n 可介於 1 與約 200 之間及 m 可介於 1 與約 200 之間。較佳地，n 為至少約 29 及 m 為至少約 22。EO : PO 單元之數量比係使得抑制劑化合物較佳地包含介於約 45 與約 55 重量 % 之 EO 單元及介於約 55 與約 45 重量 % 之 PO 單元，EO 和 PO 單元係以無規排列於聚醚鏈中。在一個例示之抑制劑化合物中，抑制劑包含約 50 重量 % 之 EO 單元及約 50 重量 % 之 PO 單元以無規排列於聚醚鏈中。無規 PO/EO 共聚物之分子量可介於約 1000 公克 / 莫耳與約 10,000 公克 / 莫耳之間，至少 2800 公克 / 莫耳，而較佳為介於約 3000 公克 / 莫耳與約 4000 公克 / 莫耳之間。

例示之具有結構 (B) 之抑制劑化合物可取自 Dow Chemical Company of Midland, Michigan 以 UCON™50HB 2000 為商品名。亦可取自 BASF 以 PLURASAFE WS Fluid 為商品名及 Huntsman 以 WS-4000 為商品名。抑制劑的 UCON 命名係表明其組成。換言之，50HB 表明約 50% 之抑制劑分子量係由於 EO 單元及約 50% 之其分子量係由於 PO 單元。據此，UCON™50HB 2000 包含約 22 個 PO 單元於無規 PO/EO 共聚物中及約 29 個 EO 單元於無規 PO/EO 共聚物中。亦可取自 Dow Chemical Company 的另一例示之結構 (B) 之無規共聚物係以 UCON™50HB 3520 為商品名銷售。此抑制劑化合物包含約 28 個 PO 單元於無規 PO/EO 共聚物中及約 38 個 EO 單元於無規 PO/EO 共聚物

中。亦可取自 Dow Chemical Company 的又另一例示之結構 (B) 之無規共聚物係以 UCON™50HB 5100 為商品名銷售。此抑制劑化合物包含約 33 個 PO 單元於無規 PO/EO 共聚物中及約 44 個 EO 單元於無規 PO/EO 共聚物中。

如上所述，在替換的具體例中，抑制劑化合物可包含缺少起始部分（諸如醇或胺）的聚醚鏈。據此，包含 PO/EO 無規共聚物之抑制劑化合物可具有結構 (C)：



結構 (C)

其中 n 可介於 1 與約 550 之間及 m 可介於 1 與約 125 之間。較佳地，n 為至少約 200 及 m 為至少約 50。EO：PO 單元之數量比係使得抑制劑化合物較佳地包含介於約 70 與約 75 重量%之 EO 單元及介於約 30 與約 25 重量%之 PO 單元，EO 和 PO 單元係以無規排列於聚醚鏈中。在一個例示之抑制劑化合物中，抑制劑包含約 75 重量%之 EO 單元及約 25 重量%之 PO 單元以無規排列於聚醚鏈中。無規 PO/EO 共聚物之分子量為至少約 2800 公克/莫耳，且可介於約 3000 公克/莫耳與約 30,000 公克/莫耳之間，較佳為介於約 11,000 公克/莫耳與約 13,000 公克/莫耳之間。一個例示之抑制劑化合物具有約 12,000 公克/莫耳之分子量。具有結構 (C) 之抑制劑可藉由將鹼起始劑（諸如 KOH）添加至包含前驅物及 PO 和 EO 單體單元二者的溶液中而製備，該 PO 和 EO 單體單元係以足以達成包含具有所欲比之 PO 和 EO 單元之無規聚醚鏈的濃度存在於溶

液中。鹼起始劑未併入聚醚中，使得聚醚僅包含呈無規組態之 PO 和 EO 單元。

例示之具有結構 (C) 之抑制劑化合物可取自 Dow Chemical Company of Midland, Michigan 以 UCON™75H 90,000 為商品名。UCON™75H 90,000 包含約 52 個 PO 單元於無規 PO/EO 共聚物中及約 204 個 EO 單元於無規 PO/EO 共聚物中。

上述之抑制劑化合物在水溶液中具有足夠的溶解度，使得其可以介於約 10 毫克/公升與約 1000 毫克/公升，較佳為介於約 100 毫克/公升與約 300 毫克/公升之濃度存在於整個浴中。

各種廣泛的電解銅沉積化學可能適用。電解浴包括酸浴及鹼浴。例示之電解銅電鍍浴包括氟硼酸銅、焦磷酸銅、氰化銅、磷酸銅、硫酸銅及其他銅金屬錯合物，諸如甲烷磺酸銅及羥乙基磺酸銅。較佳的銅源包括在硫酸溶液中的硫酸銅及在甲烷磺酸溶液中的甲烷磺酸銅。

在其中銅源為硫酸銅及酸為硫酸的具體例中，銅離子及酸的濃度可於廣泛的限度內變動；例如從約 4 至約 70 公克/公升之銅及從約 2 至約 225 公克/公升之硫酸。關於此點，本發明的化合物適合於不同的酸/銅濃度範圍內使用，諸如高酸/低銅系統、低酸/高銅系統及中間酸/高銅系統。在高酸/低銅系統中，銅離子濃度可為大約 4 公克/公升至大約 30 公克/公升；且酸濃度可為大於約 100 公克/公升至至多約 225 公克/公升之量的硫酸。在一個高酸/低

銅系統中，銅離子濃度為約 17 公克/公升，在此 H_2SO_4 濃度為約 180 公克/公升。在一些低酸/高銅系統中，銅離子濃度可介於約 35 公克/公升與約 65 公克/公升之間，諸如介於約 38 公克/公升與約 42 公克/公升之間。35 公克/公升之銅離子濃度相當於約 140 公克/公升之硫酸銅五水合物 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 。在一些低酸/高銅系統中，銅離子濃度可介於約 30 公克/公升與約 60 公克/公升之間，諸如介於約 35 公克/公升與約 45 公克/公升之間。在這些系統中的酸濃度較佳為少於約 100 公克/公升。在一些低酸/高銅系統中，酸濃度可介於約 5 公克/公升與約 30 公克/公升之間，諸如介於約 10 公克/公升與約 15 公克/公升之間。在例示之低酸/高銅系統中，銅離子濃度為約 40 公克/公升及 H_2SO_4 濃度為約 10 公克/公升。在另一例示之低酸/高銅系統中，銅離子濃度為約 55 公克/公升及 H_2SO_4 濃度為約 25 公克/公升。在中間酸/高銅系統中，銅離子濃度可為大約 30 公克/公升至大約 65 公克/公升；且酸濃度可為大於約 50 公克/公升至至多約 100 公克/公升之量的硫酸。在一個中間酸/高銅系統中，銅離子濃度為約 50 公克/公升，在此 H_2SO_4 濃度為約 80 公克/公升。

在其他的具體例中，銅源為甲烷磺酸銅及酸為甲烷磺酸。與其他的銅離子源相比，使用甲烷磺酸銅作為銅源容許在電解銅沉積組成物中具有與其他的銅離子源相比更高的銅離子濃度。據此，可添加銅離子源以達成大於約 80 公克/公升、大於約 90 公克/公升或甚至大於約 100 公克/

公升，諸如約 110 公克/公升之銅離子濃度。較佳地經添加甲烷磺酸銅以達成介於約 30 公克/公升與約 100 公克/公升之間，諸如介於約 40 公克/公升與約 60 公克/公升之間的銅離子濃度。藉由使用甲烷磺酸銅而能有高的銅濃度被視為一種緩和質量轉移問題的方法，亦即局部耗盡銅離子，特別在深的特徵底部。在本體溶液中的高銅濃度促成陡峭之銅濃度梯度，其增強銅擴散至特徵中。

○ 當使用甲烷磺酸銅時，較佳的是使用甲烷磺酸供酸性 pH 調整。此避免將不必要的陰離子導入電解沉積化學中。當添加甲烷磺酸時，其濃度可介於約 1 毫升/公升與約 400 毫升/公升之間。已發現本發明的電解沉積化學較佳地具有低的酸濃度，諸如介於約 1 毫升/公升與約 50 毫升/公升之間，諸如介於約 5 毫升/公升與約 25 毫升/公升之間，諸如約 10 毫升/公升。

○ 亦可將氯化物離子以至多約 200 毫克/公升（約 200 ppm），較佳為約 10 毫克/公升至約 90 毫克/公升（10 至 90 ppm），諸如約 50 毫克/公升（約 50 ppm）之水平用於浴中。添加在這些濃度範圍內的氯化物離子以增強其他浴添加劑的功能。已特別發現以添加氯化物離子增強無空隙填充。

可將合金化金屬離子源添加至組成物中，以電鍍銅離子。合金化金屬離子源包括錫離子源、銀離子源、鋅離子源、錳離子源、銦離子源、鈹離子源或過渡或耐火金屬離子源。這些合金化金屬離子源典型地可與銅離子源相同。

換言之，若硫酸銅被用作為銅源，則較佳的是使用硫酸錫及硫酸鋅作為合金化金屬離子源。另一選擇地，若使用甲烷磺酸銅，則錫離子源及鋅離子源較佳為這些離子的甲烷磺酸鹽。這些來源典型地以從約 0.05 至約 25 公克/公升之濃度添加。濃度可取決於沉積之銅合金中所欲之合金化金屬含量而變動。

各種廣泛的添加劑可典型地用於浴中，以提供經銅電鍍之金屬所欲之表面修飾及冶金術。經常使用一種以上的添加劑達成所欲功能。通常使用至少兩種或三種添加劑起始互連特徵的由下向上填充，以及改進金屬冶金、物理及電性質（諸如導電性及可靠性）。額外的添加劑（經常為有機添加劑）包括用於抑制樹狀成長、改進均勻性及減少缺陷的濕潤劑、晶粒細化劑和第一亮光劑及極化劑。

用於電鍍半導體基板的電鍍設備為熟知的且描述於例如 Haydu 等人之美國專利 6,024,856 中。電鍍設備包含電解電鍍槽，其容納銅電解溶液且由適合材料製成，諸如對電解電鍍溶液為惰性的塑膠或其他材料。槽可呈圓柱形，尤其用於晶圓電鍍。將陰極水平地配置在槽的上部且可為任何類型的基板，諸如具有開口（諸如溝槽及通孔）之矽晶圓。晶圓基板典型地先以障壁層塗覆，該障壁層可為氮化鈦、鈮、氮化鈮或鈳，以抑制銅擴散，並接著以銅或其他金屬的晶種層塗覆，以起始銅於基板上的超填充電鍍。銅晶種層可藉由化學蒸氣沉積（CVD）、物理蒸氣沉積（PVD）或類似方法塗覆。陽極較佳地亦呈用於晶圓電鍍的

圓形且經水平地配置在槽的下部，在陽極與陰極之間形成空間。陽極典型為可溶性陽極，諸如銅金屬。

浴添加劑有用於與各種工具製造商所發展之薄膜技術組合。在此系統中，陽極可藉由薄膜與有機浴添加劑隔離。陽極與有機浴添加劑分離的目的係為了使有機浴添加劑在陽極表面上的氧化作用減至最小。

陰極基板及陽極係藉由接線分別電連接至整流器（電力供應器）。用於直流或脈衝電流的陰極基板具有淨負電荷，所以在溶液中的銅離子在陰極表面上還原，在陰極表面上形成經電鍍之銅金屬。氧化反應發生在陽極上。陰極及陽極可水平或垂直地配置在槽中。

在電解電鍍系統的操作期間，可使用脈衝電流、直流、週期逆電流或其他適合的電流。電解溶液的溫度可使用加熱器/冷卻器維持，藉此將電解溶液從容納槽移出且流經加熱器/冷卻器，並接著再循環至容納槽中。

本方法的任選特色為電鍍系統係藉由在符合預定之操作參數（條件）時從系統移出一部分電解溶液且在同時或在移出之後添加實質上相同量的新電解溶液至系統中而予以控制，如美國專利 6,024,856 中所述。新電解溶液較佳為含有維持電解電鍍浴及系統所必須之所有材料的單一液體。系統的添加/移出可維持具有增強電鍍效果的穩態恆定之電鍍系統，諸如恆定之電鍍性質。電鍍浴係以此系統及方法達到使浴組份實質上為穩態值之穩態。

電解條件，諸如施加之電壓、電流密度、溶液溫度及

流動條件基本上與習知的電解銅電鍍法中的那些條件相同。例如，浴溫度典型為約室溫，諸如約 20-27°C，但是在上升溫度下至多約 40°C 或更高。電流密度典型為至多約 20 A/dm²，諸如約 10 A/dm²，而典型從約 0.2 A/dm² 至約 6 A/dm²。較佳的是使用約 1:1 之陽極對陰極比，但是此比亦可從約 1:4 廣泛地變動至 4:1。此方法亦使用可藉由攪動或較佳地藉由循環再循環之電解溶液流經槽而提供於電解電鍍槽中的混合。

從包含上述之平整劑化合物的本發明的電解沉積化學沉積之銅具有高純度及密度。在一個態樣中，銅具有低的硫含量。從包含約 1 至 10 毫克/公升 (ppm) 之本發明的平整劑化合物的電解沉積化學沉積之銅可具有少於約 10 ppm，較佳為少於約 5 ppm，更佳為少於約 1 ppm 之硫含量於銅沉積物中。硫含量可低至約 0.5 ppm，或甚至約 0.1 ppm。

在一個態樣中，銅具有低的氧含量。從包含約 1 至 10 毫克/公升之本發明的平整劑化合物的電解沉積化學沉積之銅可具有少於約 100 ppm，較佳為少於約 50 ppm，更佳為少於約 20 ppm 之氧含量。氧含量可低至約 10 ppm，或甚至約 1 ppm。

在一個態樣中，銅具有低的氯化物含量。從包含約 1 至 10 毫克/公升之本發明的平整劑化合物的電解沉積化學沉積之銅可具有少於約 50 ppm，較佳為少於約 10 ppm，更佳為少於約 2 ppm 之氯化物含量。氯化物含量可低至約

0.5 ppm，或甚至約 0.1 ppm。

在一個態樣中，銅具有低的碳含量。從包含約 1 至 10 毫克/公升之本發明的平整劑化合物的電解沉積化學沉積之銅可具有少於約 100 ppm，較佳為少於約 50 ppm，更佳為少於約 20 ppm 之碳含量。碳含量可低至約 10 ppm，或甚至約 2 ppm。

在從本發明的電解銅電鍍組成物沉積之銅中所獲得的高純度沉積物促進快速退火，甚至在室溫下。高純度銅沉積物有益於抗電遷移性且因此增加裝置的可靠性。在 32 奈米及 22 奈米節點上及此範圍外的電遷移抑制是關鍵，其係藉由使用本發明的電解銅電鍍化學及方法來沉積用於抵抗電遷移之高純度銅層而獲利。

銅金屬化在初沉積時處於經歷再結晶的狀態，其典型地造成個別的銅晶粒尺寸成長且降低沉積之銅的電阻率。晶圓製造商可使其中具有銅金屬化之晶圓接受約 200°C 之溫度約 30 分鐘，以催化此過程。已另外發現從本發明的電解銅電鍍組成物沉積之高純度銅在室溫下經歷相對快速的再結晶，其中銅沉積物電阻以小時方式降低。

已詳細說明本發明，但是顯然以不違背所附之申請專利範圍中所定義之本發明範圍的修改及變化是可能。

【實施方式】

提供下列的非限制性實例進一步例證本發明。

實例 1.本發明的電解銅沉積化學

製備具有下列組份及濃度之本發明的電解銅電鍍組成物：

來自硫酸銅的銅離子（40 公克/公升之 Cu^{2+} ）

硫酸（10 公克/公升）

氯化物離子（50 ppm）

ViaForm® Extreme 促進劑（6 毫升/公升）

ViaForm® Extreme 抑制劑（2 毫升/公升）

具有 13 至 14 個重複單元的結構（VIII）之平整劑（4 毫克/公升）

電解銅沉積化學係根據 ViaForm® 製造商 Enthone Inc.（West Haven, Conn.）所提供之指示製備，除了添加本發明的平整劑添加劑以外。

實例 2.本發明的電解銅沉積化學

製備具有下列組份及濃度之本發明的電解銅沉積化學：

來自硫酸銅的銅離子（40 公克/公升之 Cu^{2+} ）

硫酸（10 公克/公升）

氯化物離子（50 ppm）

ViaForm® Extreme 促進劑（6 毫升/公升）

ViaForm® Extreme 抑制劑（2 毫升/公升）

具有 5 至 6 個重複單元的結構（VIII）之平整劑（6 毫克/公升）

電解銅沉積化學係根據 ViaForm® 製造商 Enthone Inc. (West Haven, Conn.) 所提供之指示製備，除了添加本發明的平整劑添加劑以外。

實例 3. 比較之電解銅沉積化學

製備具有下列組份及濃度之本發明的電解銅沉積化學

:

來自硫酸銅的銅離子 (40 公克 / 公升之 Cu^{2+})

硫酸 (10 公克 / 公升)

氯化物離子 (50 ppm)

ViaForm® Extreme 促進劑 (6 毫升 / 公升)

ViaForm® Extreme 抑制劑 (2 毫升 / 公升)

電解銅沉積化學係根據 ViaForm® 製造商 Enthone Inc. (West Haven, Conn.) 所提供之指示製備，沒有任何平整劑添加至組成物中。

實例 4. 比較之電解銅沉積化學

製備具有下列組份及濃度之本發明的電解銅沉積化學

:

來自硫酸銅的銅離子 (40 公克 / 公升之 Cu^{2+})

硫酸 (10 公克 / 公升)

氯化物離子 (50 ppm)

ViaForm® Extreme 促進劑 (6 毫升 / 公升)

ViaForm® Extreme 抑制劑 (2 毫升 / 公升)

ViaForm® Extreme 平整劑 (3 毫升 / 公升)

電解銅沉積組成物係根據 ViaForm® 製造商 Enthone Inc. (West Haven, Conn.) 所提供之指示製備。

實例 5. 雜質內容物分析

實例 1 至 4 之組成物被用於沉積銅於晶圓基板上。在每個沉積中，電鍍條件如下：溫度 25°C，經攪動 30 秒之電流密度 10 毫安培 / 平方公分，接著在攪動額外 30 秒之電流密度 60 毫安培 / 平方公分下沉積。沉積物的總厚度為約 1 微米。

將銅層以 SIMS 元素分析，以測定硫、氧、氮化物及碳以 ppm 計之濃度。下列表 I 係從結果編製：

表 I.

組成物	以 ppm 計之元素分析			
	硫	氧	氮化物	碳
實例 1	0.40	17.3	0.7	10.0
實例 2	0.38	18.2	0.5	10.1
實例 3	0.33	8.0	6.2	16.3
實例 4	24.7	572.2	109.0	239.0

從表 I 明白以習知的市售平整劑添加至實例 4 之電解銅電鍍化學中導致具有比從沒有平整劑存在下的實例 3 之電解銅電鍍化學所沉積之銅層還更多雜質含量 (就所測量之每個元素) 的銅層沉積。

在添加本發明的平整劑之實例 1 及 2 之電解銅電鍍化

學沉積具有雜質濃度遠少於從實例 4 之習知的平整劑所沉積之銅層。而且，以本發明的平整劑之實例 1 及 2 之膜純度可與不包括平整劑的實例 3 之膜純度相比。實例 1 及 2 特別具有最低的氯化物量，比不包括平整劑的實例 3 之銅電鍍化學的氯化物量更少一個數量級。

實例 6. 從本發明的電解銅沉積化學所沉積之銅的沉積後退火

使從使用各種平整劑濃度之實例 1 及 2 之電解銅沉積化學所沉積之銅層接受沉積後室溫退火。將結果顯示於圖 1 和圖 2 中。在圖 1 和圖 2 中的圖形係藉由測量新製之銅沉積物的初電阻 (R_{s0}) 及測量經約 3 天過程的電阻 (R_s) 變化而建構。

用於建構圖 1 的四種銅層係從實例 1 (具有 13 至 14 個重複單元的結構 (VIII) 之平整劑) 之電解銅沉積化學沉積而來，其中平整劑濃度為 0 毫升/公升、0.5 毫升/公升、1 毫升/公升、1.5 毫升/公升及 2 毫升/公升。測量每一層的初電阻 (R_{s0}) 及測量在室溫下經約 70 小時退火過程的電阻 (R_s)。Y-軸數據源自於每一時間的 R_s 測量值除以初電阻 (R_{s0})。圖 1 因此顯示經 70 小時室溫退火過程的電阻下降。內含本發明的平整劑因此導致其中電阻以比其中未添加平整劑之銅層更快的速度下降的銅層沉積，由於內含較少的氯化物含量。

用於建構圖 2 的四種銅層係從實例 2 (具有 5 至 6 個

重複單元的結構（VIII）之平整劑）之電解銅沉積化學沉積而來，其中平整劑濃度為 0 毫升/公升、4 毫升/公升、6 毫升/公升及 8 毫升/公升。測量每一層的初電阻（ R_{s0} ）及測量在室溫下經約 70 小時退火過程的電阻（ R_s ）。Y-軸數據源自於每一時間的 R_s 測量值除以初電阻（ R_{s0} ）。圖 2 亦顯示經 70 小時室溫退火過程的電阻下降。內含本發明的平整劑因此導致其中電阻以比其中未添加平整劑之銅層更快的速度下降的銅層沉積。

實例 7. 使用本發明的電解銅沉積化學的大特徵金屬化將包含大特徵的基板使用不具有任何平整劑之電解銅沉積化學及實例 2（具有 5 至 6 個重複單元的結構（VIII）之平整劑）之電解銅沉積進行金屬化。特徵具有 1 微米深度及 5 微米開口（1:5 之縱橫比）。圖 3 之 SEM 影像係從不具有任何平整劑的實例 3 之電解銅沉積化學所沉積之銅獲得。圖 4 和圖 6 之 SEM 影像係從實例 2（具有 5 至 6 個重複單元的結構（VIII）之平整劑）之電解銅沉積化學所沉積之銅獲得。圖 5 之 SEM 影像係從具有習知的平整劑之實例 4 之電解銅沉積化學所沉積之銅獲得。從這些圖明白從實例 2 之電解銅沉積化學沉積在低縱橫比之特徵中的銅展現明顯比從不具有任何平整劑之電解銅沉積化學及具有習知的平整劑之電解銅沉積化學所沉積之銅更少的電鍍不足。

當介紹本發明或其較佳的具體例之元素時，冠詞“一

(a) ” 、 “ 一 (an) ” 、 “ 此 (the) ” 及 “ 該 (said) ” 意欲代表有元素中之一或多者。術語 “ 包含 (comprising) ” 、 “ 包括 (including) ” 及 “ 具有 (having) ” 意欲為內含且意謂可能有所列元素以外的額外元素。

鑒於上述，觀察出本發明的許多目的已達成且獲得其他有利的結果。

因為可以不違背本發明的範圍來進行上述組成物及方法的各種變化，所以意欲將內含於上述說明及顯示於所附圖形的所有事項解釋為例證且不具有限制意義。

【圖式簡單說明】

圖 1 為室溫下退火期間的電阻變化之圖形。用於建構圖形的數據係以實例 6 之方法為基準所收集。

圖 2 為室溫下退火期間的電阻變化之圖形。用於建構圖形的數據係以實例 6 之方法為基準所收集。

圖 3 為展現電鍍不足的電鍍之試驗溝槽的橫截面影像。試驗溝槽係根據實例 7 之方法填充。

圖 4 為具有較不電鍍不足的電鍍之試驗溝槽的橫截面影像。試驗溝槽係根據實例 7 之方法填充。

圖 5 為部分填充之試驗溝槽的橫截面影像。試驗溝槽係根據實例 7 之方法填充。

圖 6 為填充之試驗溝槽的橫截面影像。試驗溝槽係根據實例 7 之方法填充。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98139955

※申請日：98年11月24日

※IPC分類：

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 7/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用以聯吡啶為主之平整劑在微電子裝置中進行電沉積銅之方法

Electrodeposition of copper in microelectronics with dipyridyl-based levelers

二、中文發明摘要：

本發明關於一種使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之方法，其中該半導體積體電路裝置基板包含前表面、後表面及通孔特徵，且其中該通孔特徵包含在基板前表面的開口、從基板前表面向內延伸的側壁及底部。該方法包含將半導體積體電路裝置基板與電解銅沉積化學接觸，該電解銅沉積化學包含(a)銅離子源及(b)平整劑化合物，其中該平整劑化合物為聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；及將電流供應至電解沉積化學，使銅金屬沉積在通孔特徵的底部及側壁上，藉此得到以銅填充之通孔特徵。

三、英文發明摘要：

A method for metallizing a via feature in a semiconductor integrated circuit device substrate, wherein the semiconductor integrated circuit device substrate comprises a front surface, a back surface, and the via feature and wherein the via feature comprises an opening in the front surface of the substrate, a sidewall extending from the front surface of the substrate inward, and a bottom. The method comprises contacting the semiconductor integrated circuit device substrate with an electrolytic copper deposition chemistry comprising (a) a source of copper ions and (b) a leveler compound, wherein the leveler compound is a reaction product of a dipyridyl compound and an alkylating agent; and supplying electrical current to the electrolytic deposition chemistry to deposit copper metal onto the bottom and sidewall of the via feature, thereby yielding a copper filled via feature.

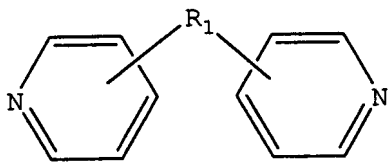
七、申請專利範圍：

1. 一種使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之方法，其中該半導體積體電路裝置基板包含前表面、後表面及通孔特徵，且其中該通孔特徵包含在基板前表面的開口、從基板前表面向內延伸的側壁及底部，該方法包含：

將半導體積體電路裝置基板與電解銅沉積化學接觸，該電解銅沉積化學包含 (a) 銅離子源及 (b) 平整劑化合物，其中該平整劑化合物包含聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；及

將電流供應至電解沉積化學，使銅金屬沉積在通孔特徵的底部及側壁上，藉此得到以銅填充之通孔特徵。

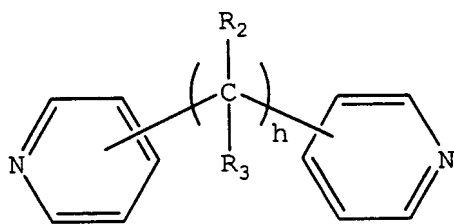
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含下列結構 (I)：



結構 (I)

其中 R₁ 為連接吡啶環的部分。

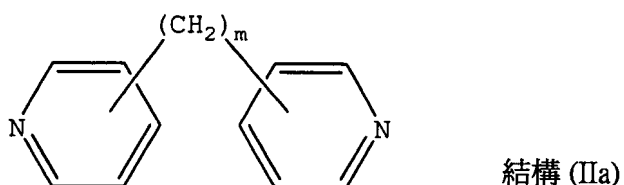
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含下列結構 (Ia)：



結構 (Ia)

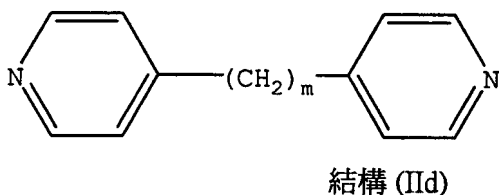
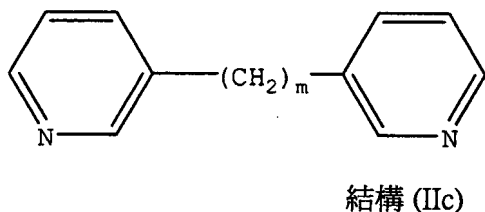
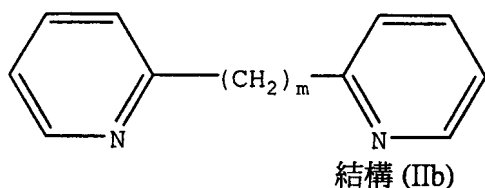
其中 h 為從 0 至 6 之整數，且 R_2 及 R_3 各自獨立選自氫或從 1 至約 3 個碳原子之短鏈烷基。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中 R_2 及 R_3 各自為氫，且該聯吡啶基化合物包含通式結構 (IIa)：



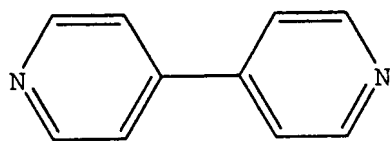
其中 m 為從 0 至 6 之整數。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含下列結構 (IIb) 至 (IIId) 中任一者：



其中 m 為從 0 至 6 之整數。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含結構 (IIe) 或 (IIIf)：



結構 (IIe)



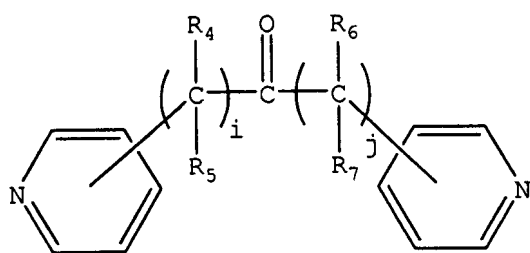
結構 (IIf)

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含結構 (IIf)：



結構 (IIf)

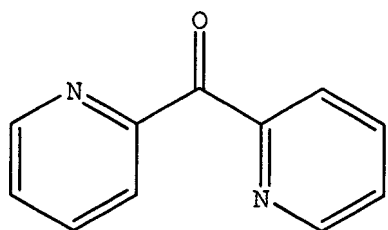
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含下列結構 (Ib)：



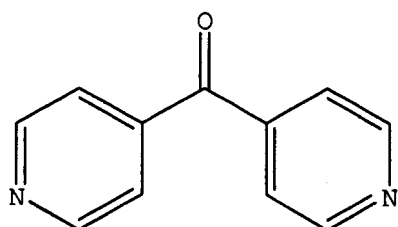
結構 (Ib)

其中 i 及 j 為從 0 至 6 之整數，且 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 各自獨立選自氫或從 1 至約 3 個碳原子之短鏈烷基。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中 i 及 j 皆為 0，且該聯吡啶基化合物包含下列結構中之一：

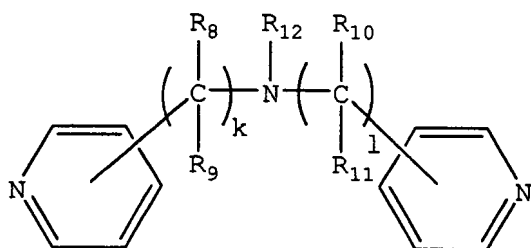


2,2'-聯吡啶酮



4,4'-聯吡啶酮

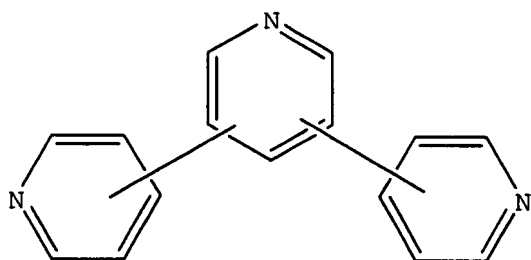
10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含下列結構 (Ic)：



結構 (Ic)

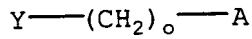
其中 k 及 l 為從 0 至 6 之整數，且 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 各自獨立選自氫或從 1 至約 3 個碳原子之短鏈烷基。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯吡啶基化合物包含下列結構 (Id)：



結構 (Id)

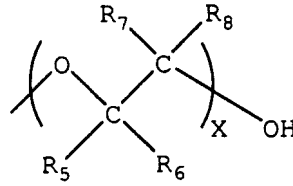
12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基化劑包含下列結構 (IIIa)：



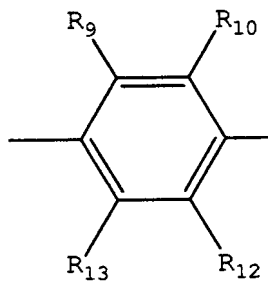
結構 (IIIa)

其中

A 可選自氫、羥基 (-OH)、烷氧基 (-OR₁)、胺 (-NR₂R₃R₄)、二 醇 (



)、芳基 (



) 及氫硫基或硫醚 (-SR₁₄)；

o 為介於 1 與 6 之間的整數；

x 為從 1 至約 4 之整數；

Y 為選自氯化物、溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、磺酸二甲酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯 (nosylate) 之脫離基；及

R₁ 至 R₁₄ 各自獨立為氫、具有從 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之烷基、具有從 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之伸烷基或經取代或未經取代之芳基。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中：

o 為 1 或 2；及

A 係選自：氫、羥基 (-OH)、甲氧基 (-OCH₃)、

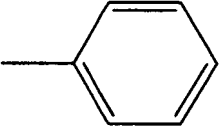
乙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) 、 丙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCHCH}_3$) 、 胺基 ($-\text{NH}_2$) 、 甲基胺基 ($-\text{NHCH}_3$) 、

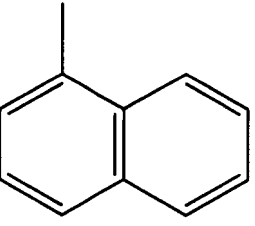
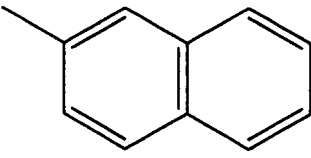
二甲基胺基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 、 乙二醇 ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) 、

二伸乙甘醇 ($-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$) 、

丙二醇 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 $-\text{OCHCH}_2-\text{OH}$) 、

二伸丙甘醇 ($-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 或 $-(\text{OCHCH}_2)_2\text{OH}$) 、

苯基 () 、

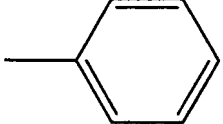
萘基 ( 或 ) 及

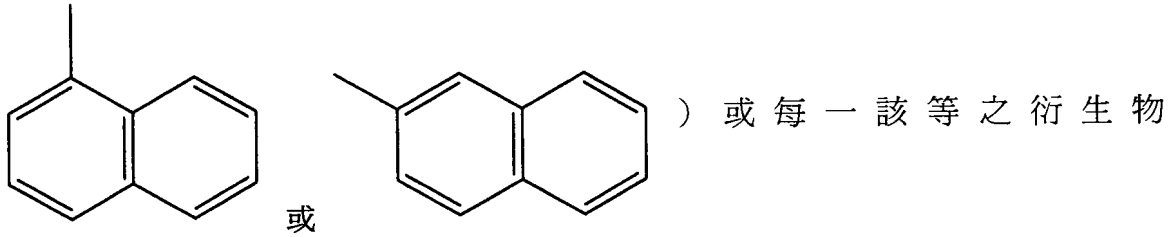
巯基 ($-\text{SH}$) 或每一該等之衍生物。

14. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中：

o 為 1 或 2；及

A 係選自：巯基 ($-\text{OH}$) 、 甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 、 乙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) 、 丙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCHCH}_3$) 、 乙二醇 ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) 、 二伸乙甘醇 ($-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$) 、 丙二醇 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或

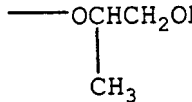
$-\text{OCHCH}_2\text{OH}$) 、 苯基 () 及 萘基 (

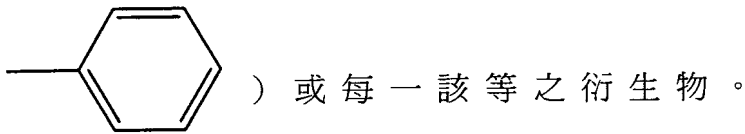


15. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中：

o 為 1 或 2；及

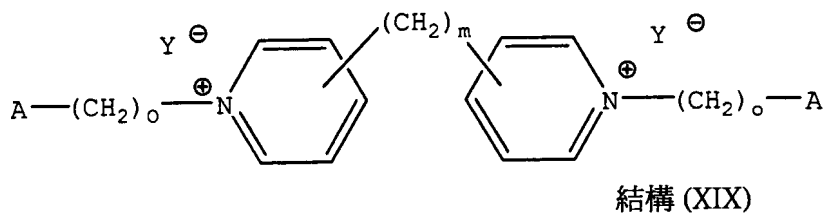
A 係選自：羥基 (-OH)、乙二醇 (-O-CH₂CH₂-OH)

、丙二醇 (-OCH₂CH₂CH₂OH 或 ) 及苯基 (



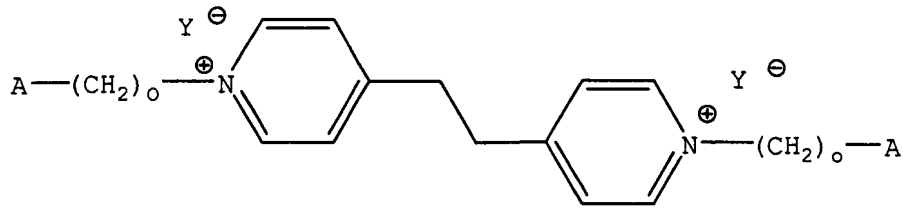
16. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該烷基化劑係選自 2-氯乙醚、苯甲基氯、2-(2-氯乙氧基)乙醇、氯乙醇、1-(氯甲基)-4-乙烯苯及 1-(氯甲基)萘。

17. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列結構 (XIX)：



其中 A、o 及 Y 係關於結構 (IIIa) 所定義；且 m 為具有介於 1 與 6 之間之值之整數。

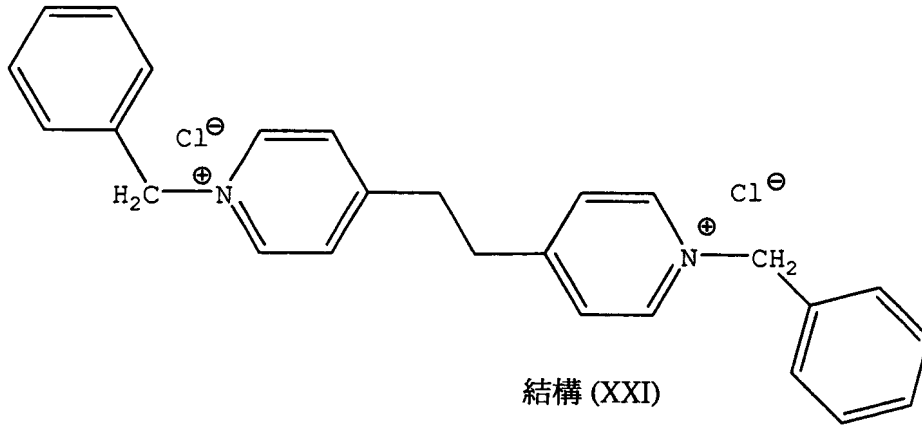
18. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列結構 (XX)：



結構 (XX)

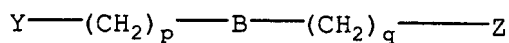
其中 A、o 及 Y 係關於結構 (IIIa) 所定義。

19. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列結構 (XXI)：



結構 (XXI)

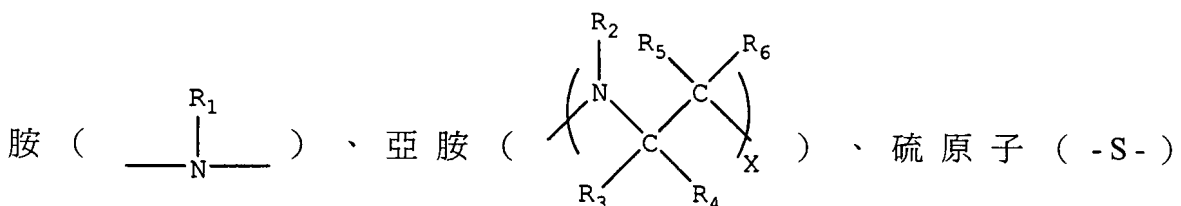
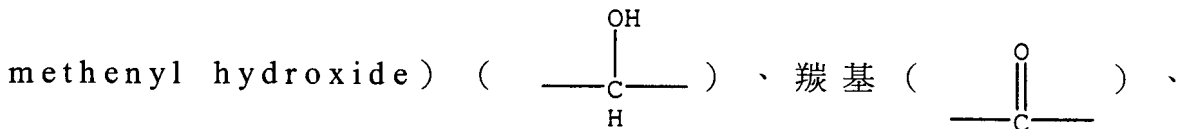
20. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基化劑包含下列結構 (IIIb)：

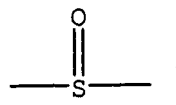
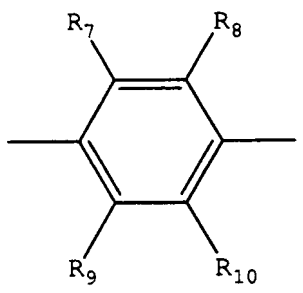


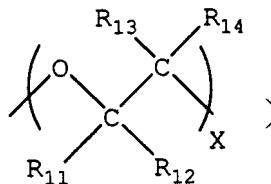
結構 (IIIb)

其中

B 係選自：單鍵、氧原子 (-O-)、氫氧基甲烷 (



、亞砷 () 、伸苯基 () 及二醇

() ; 及

p 及 q 可相同或不同，且為介於 0 與 6 之間的整數，其中 p 及 q 中至少一者為至少 1；

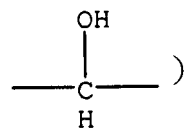
x 為從 1 至約 4 之整數；

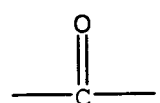
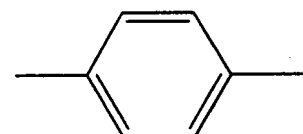
Y 及 Z 為選自氯化物、溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、甲基硫酸酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯之脫離基；及

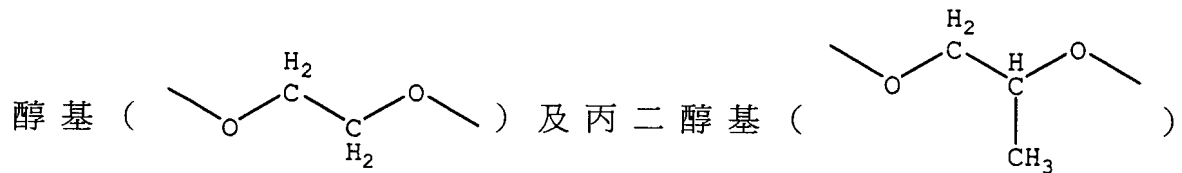
R₁ 至 R₁₄ 各自獨立為氫、具有從 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之烷基、具有從 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之伸烷基，或經取代或未經取代之芳基。

21. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中：

p 及 q 皆為 1 或皆為 2；及

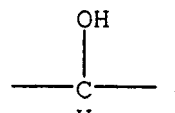
B 係選自：氧原子 (-O-) 、氫氧基甲烷 ()

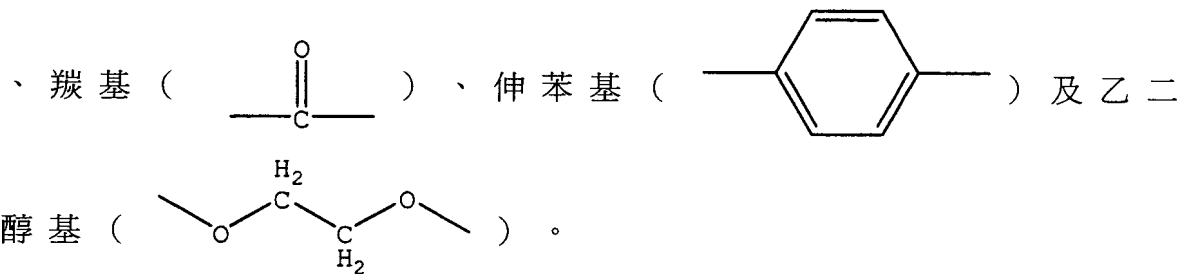
、羰基 () 、伸苯基 () 、乙二



22. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中：

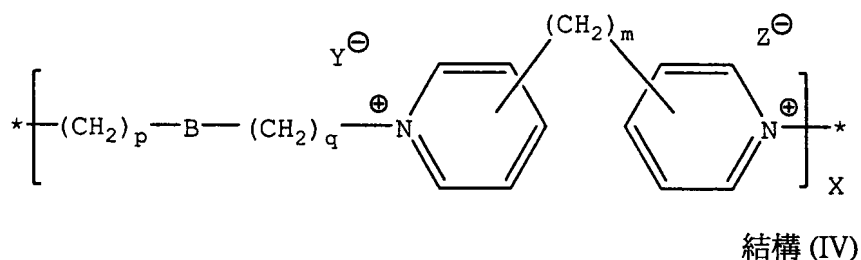
p 及 q 皆為 1 或皆為 2；及

B 係選自：氧原子 (-O-)、氫氧基甲烷 ()



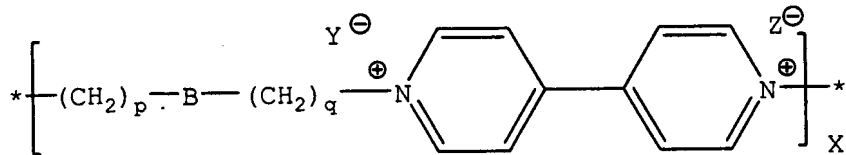
23. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該烷基化劑係選自 1-氯-2-(2-氯乙氧基)乙烷、1,2-雙(2-氯乙氧基)乙烷、1,3-二氯丙-2-酮、1,3-二氯丙-2-醇、1,2-二氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷、1,8-二氯辛烷、1,2-二(2-氯乙基)醚、1,4-雙(氯甲基)苯、間-二(氯甲基)苯及鄰-二(氯甲基)苯。

24. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列通式結構 (IV)：



其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於 (IIIb) 所定義；m 爲介於 1 與 6 之間的整數；且 x 爲至少 2 之整數。

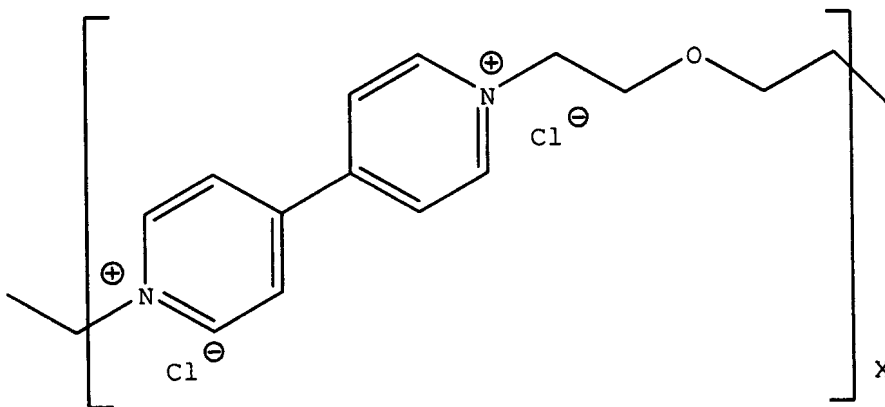
25. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列通式結構 (V)：



結構 (V)

其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義；且 x 爲至少 2 之整數。

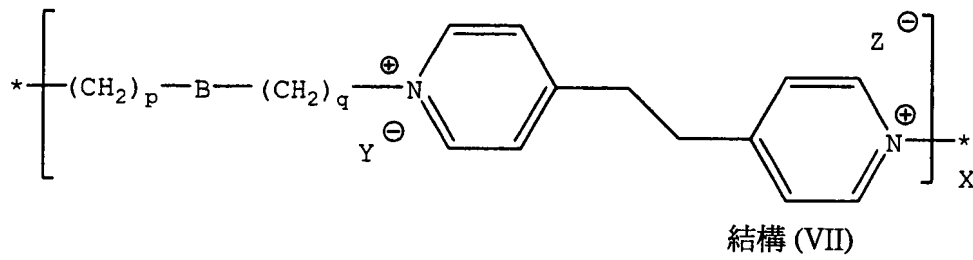
26. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列結構 (VI)：



結構 (VI)

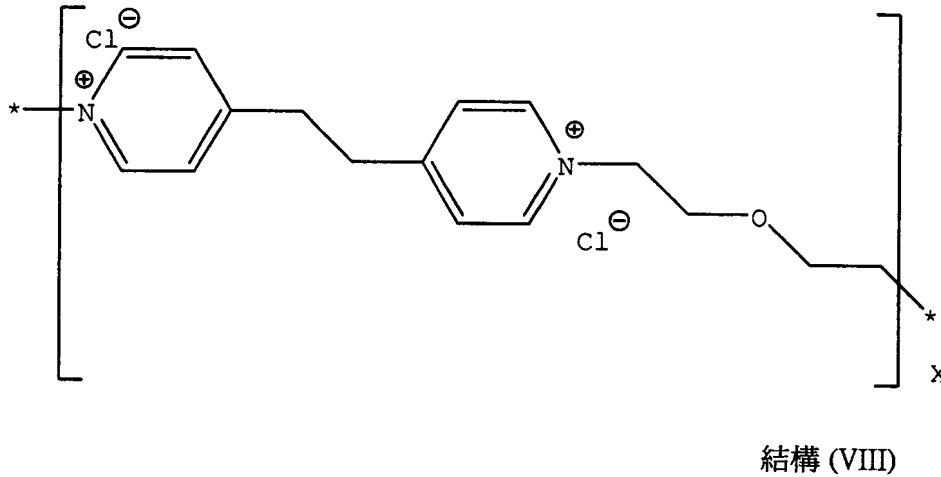
其中 x 爲至少 2 之整數。

27. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列通式結構 (VII)：



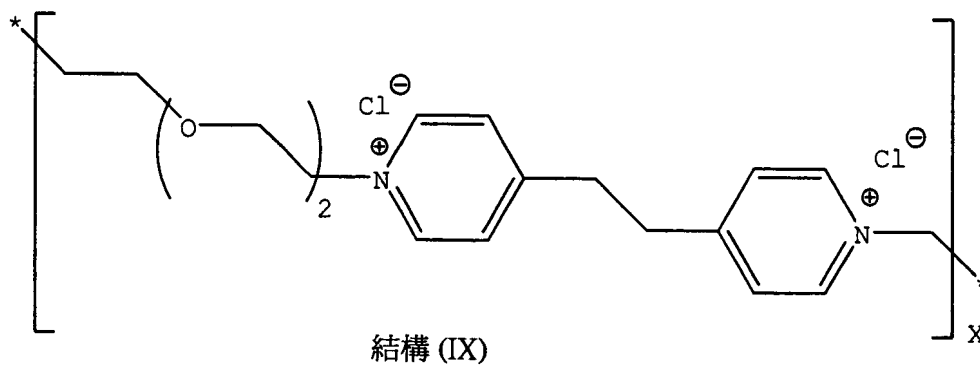
其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義；
且 x 為至少 2 之整數。

28. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑
化合物包含聚合物，其包含下列結構 (VIII)：



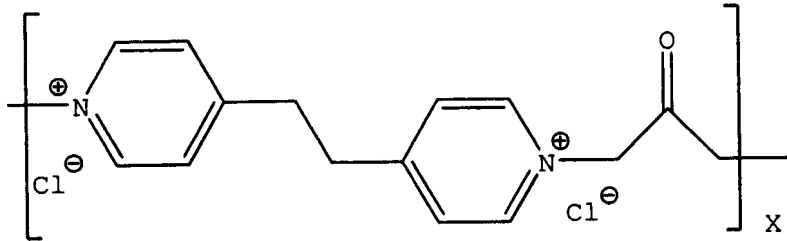
其中 x 為至少 2 之整數。

29. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑
化合物包含聚合物，其包含下列結構 (IX)：



其中 x 為至少 2 之整數。

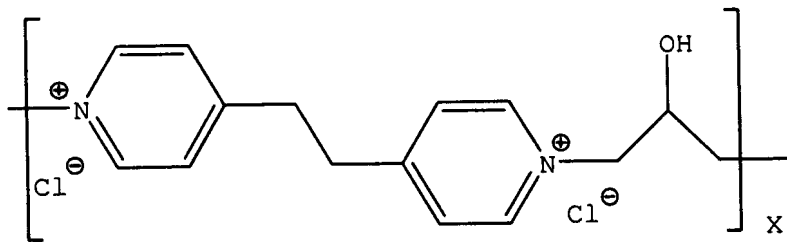
30. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列結構 (X)：



結構 (X)

其中 x 為至少 2 之整數。

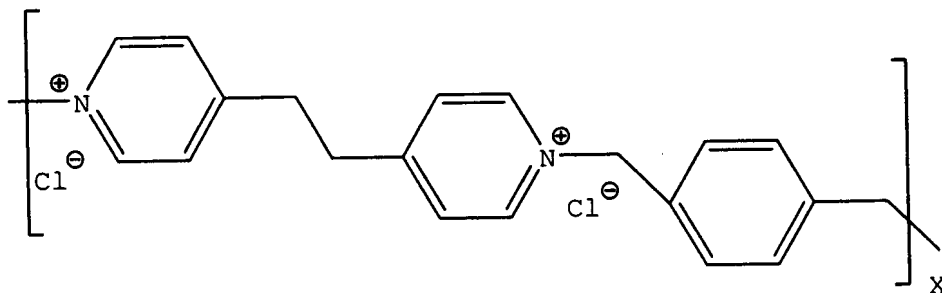
31. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列結構 (XI)：



結構 (XI)

其中 x 為至少 2 之整數。

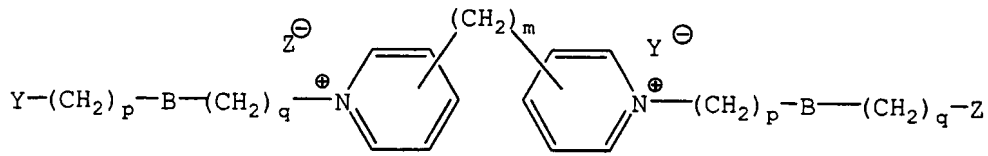
32. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含聚合物，其包含下列結構 (XII)：



結構 (XII)

其中 x 為至少 2 之整數。

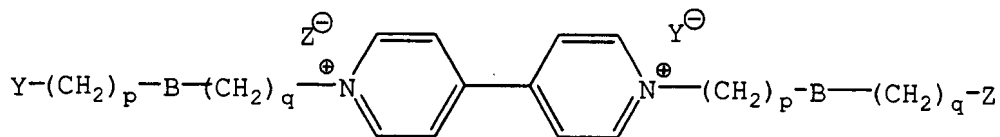
33. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列通式結構 (XIII)：



結構 (XIII)

其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義；且 m 為介於 1 與 6 之間的整數。

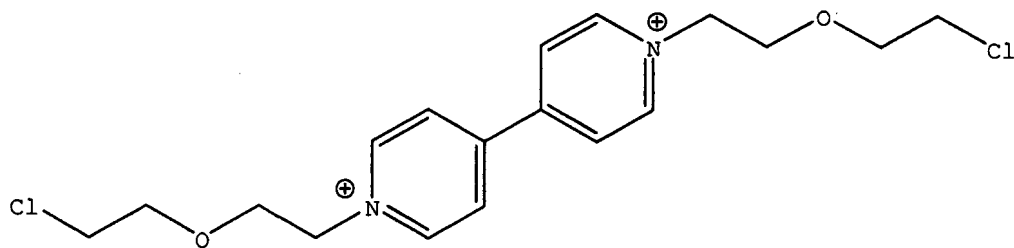
34. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列通式結構 (XIV)：



結構 (XIV)

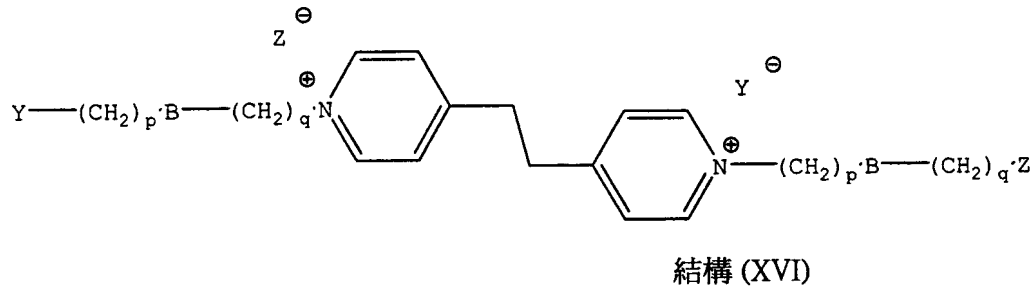
其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義。

35. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列結構 (XV)：



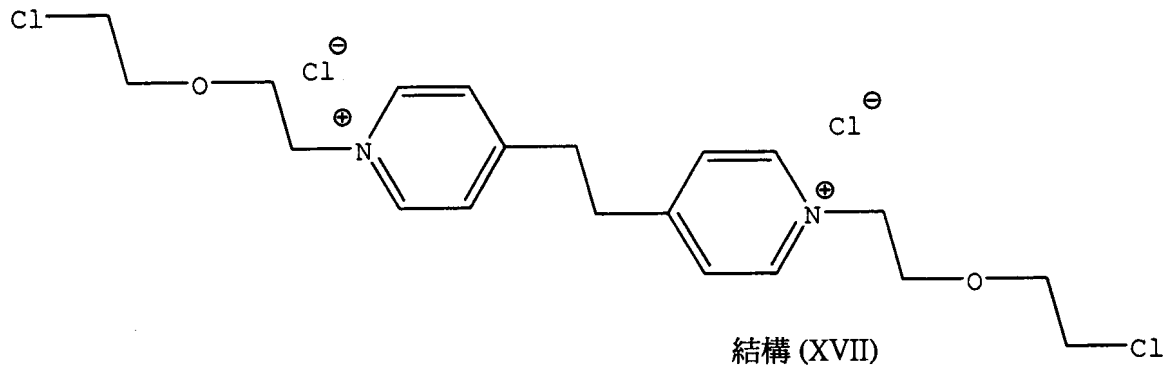
結構 (XV)

36. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列通式結構 (XVI)：

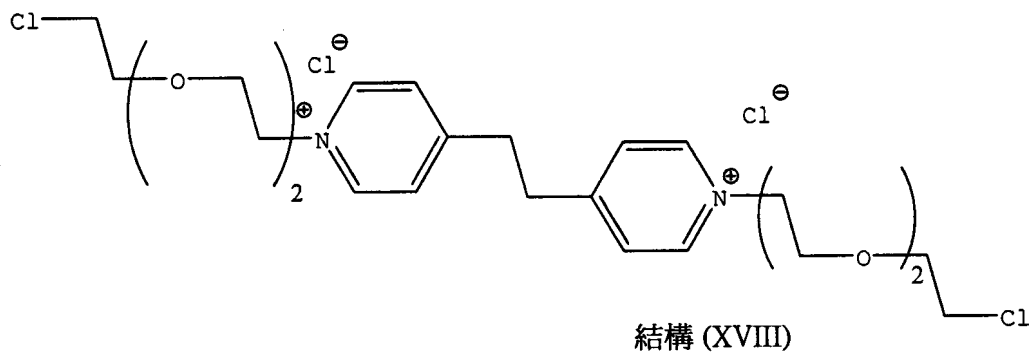


其中 B、p、q、Y 及 Z 係關於結構 (IIIb) 所定義。

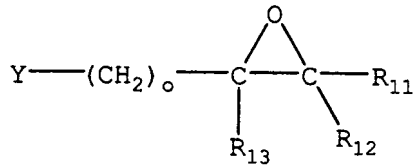
37. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列結構 (XVII)：



38. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該平整劑化合物包含下列結構 (XVIII)：



39. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基化劑包含下列結構 (IIIc)：



結構 (IIIc)

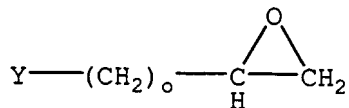
其中

R_{11} 、 R_{12} 及 R_{13} 為氫或具有從 1 至 6 個碳原子之經取代或未經取代之烷基；

o 為介於 1 與 6 之間的整數；及

Y 為選自例如氯化物、溴化物、碘化物、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲磺酸酯、甲基硫酸酯、氟磺酸酯、甲苯磺酸甲酯、對溴苯磺酸酯或硝基苯磺酸酯之脫離基。

40. 根據申請專利範圍第 39 項之方法，其中該烷基化劑包含下列結構：



其中 o 及 Y 係關於結構 (IIIc) 所定義。

41. 根據申請專利範圍第 39 項之方法，其中該烷基化劑包含表氯醇。

42. 一種使半導體積體電路裝置基板中的通孔特徵金屬化之組成物，其包含：

(a) 銅離子源；

(b) 平整劑化合物，其中該平整劑化合物為聯吡啶基化合物與烷基化劑之反應產物；

(c) 促 進 劑 ； 及

(d) 抑 制 劑 。

圖1

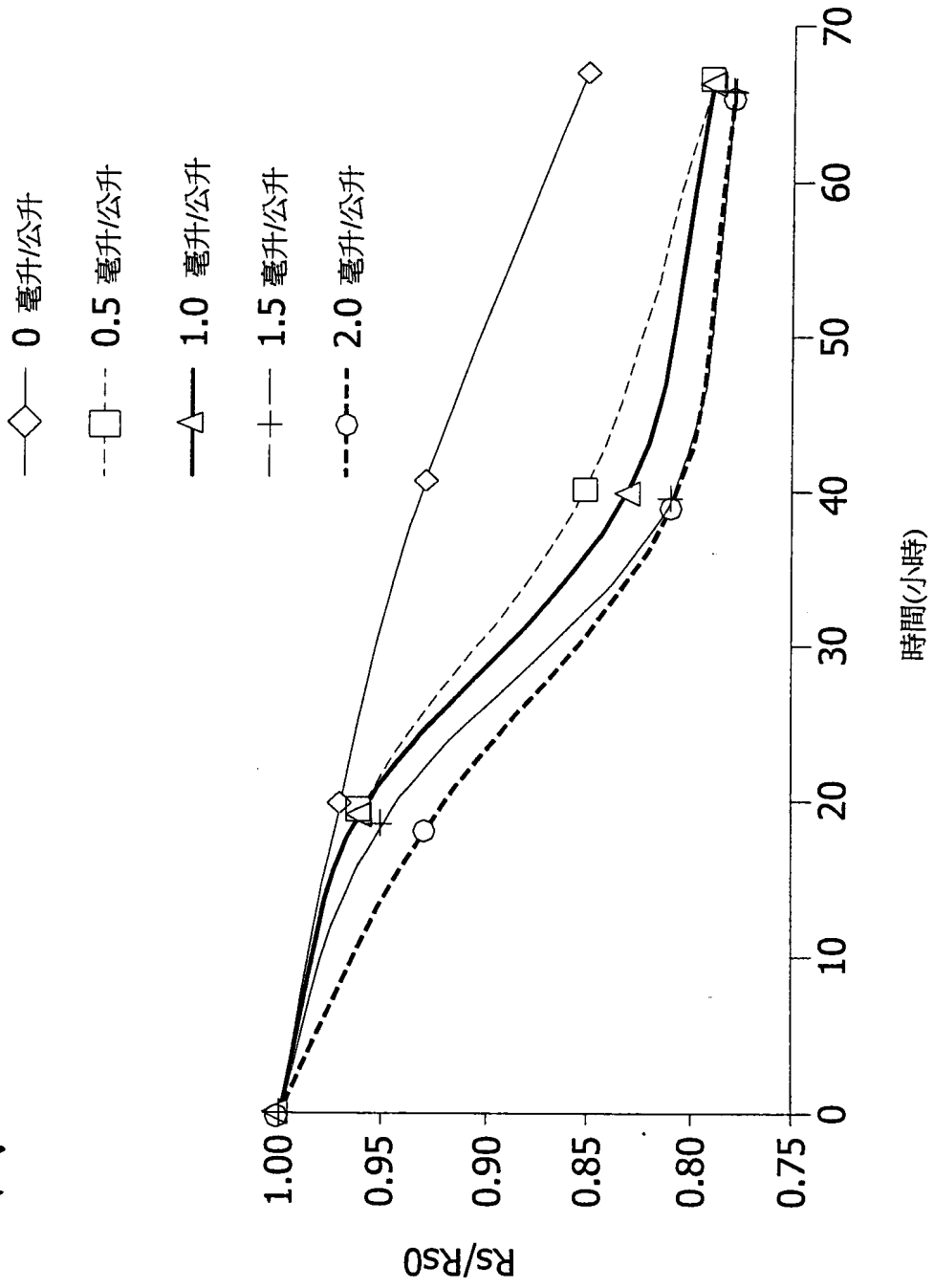


圖2

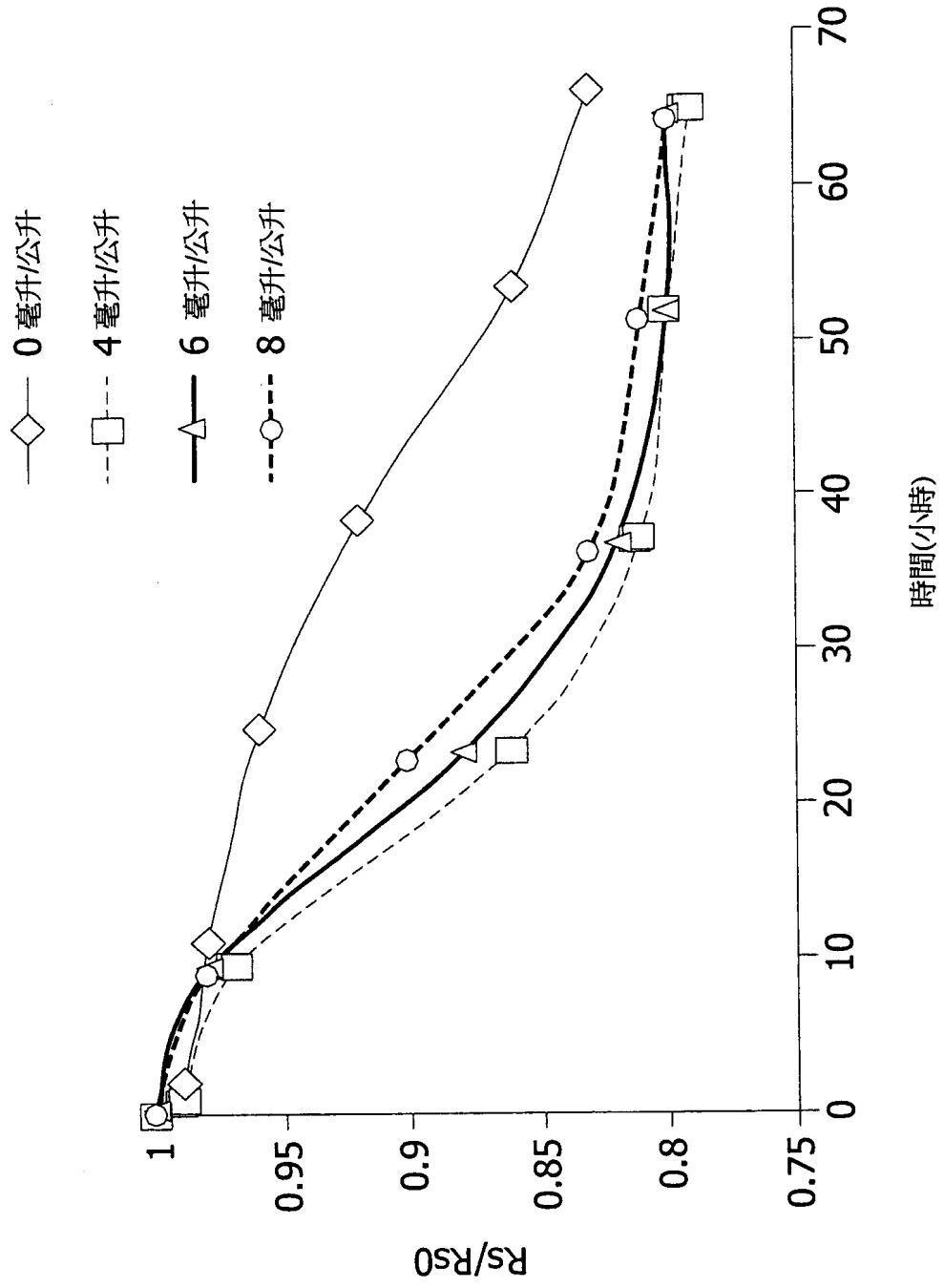


圖3

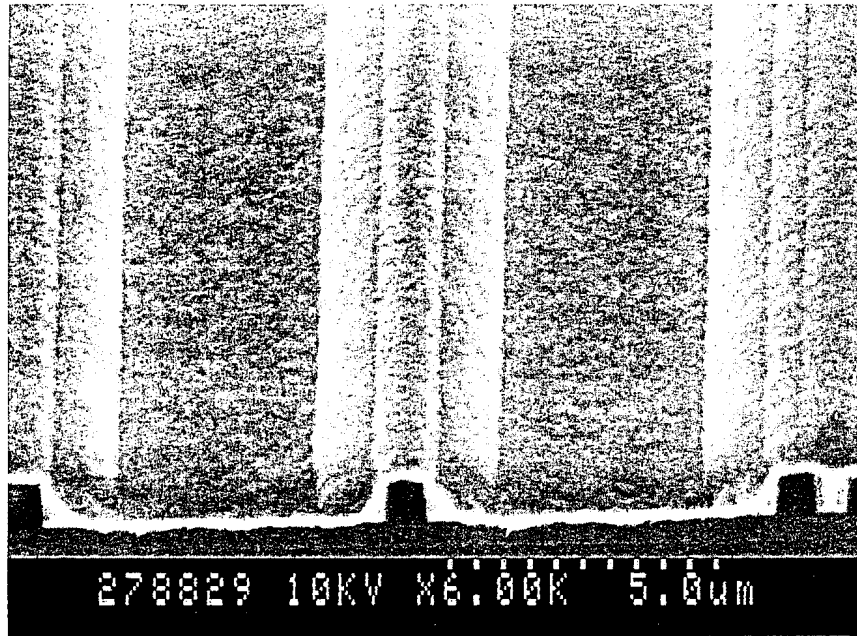


圖4

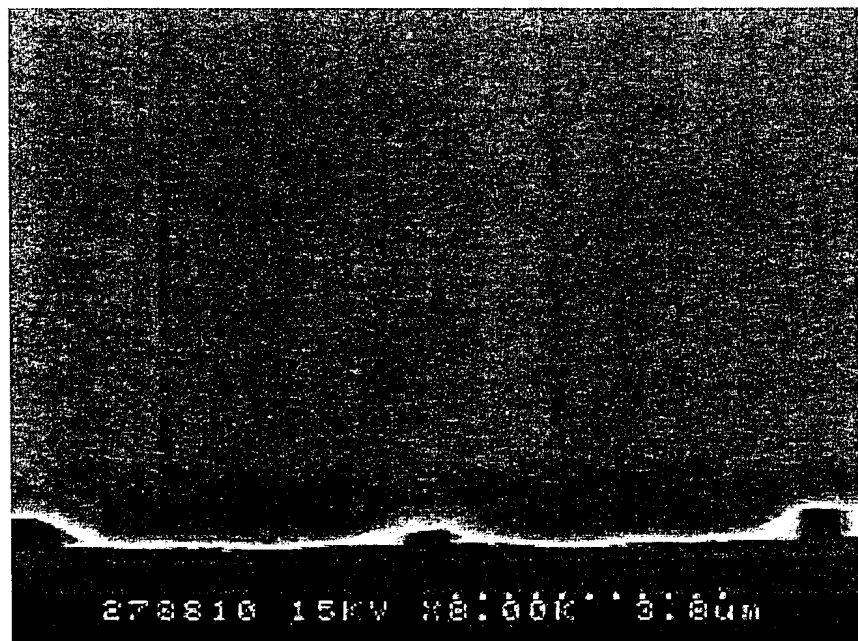


圖5

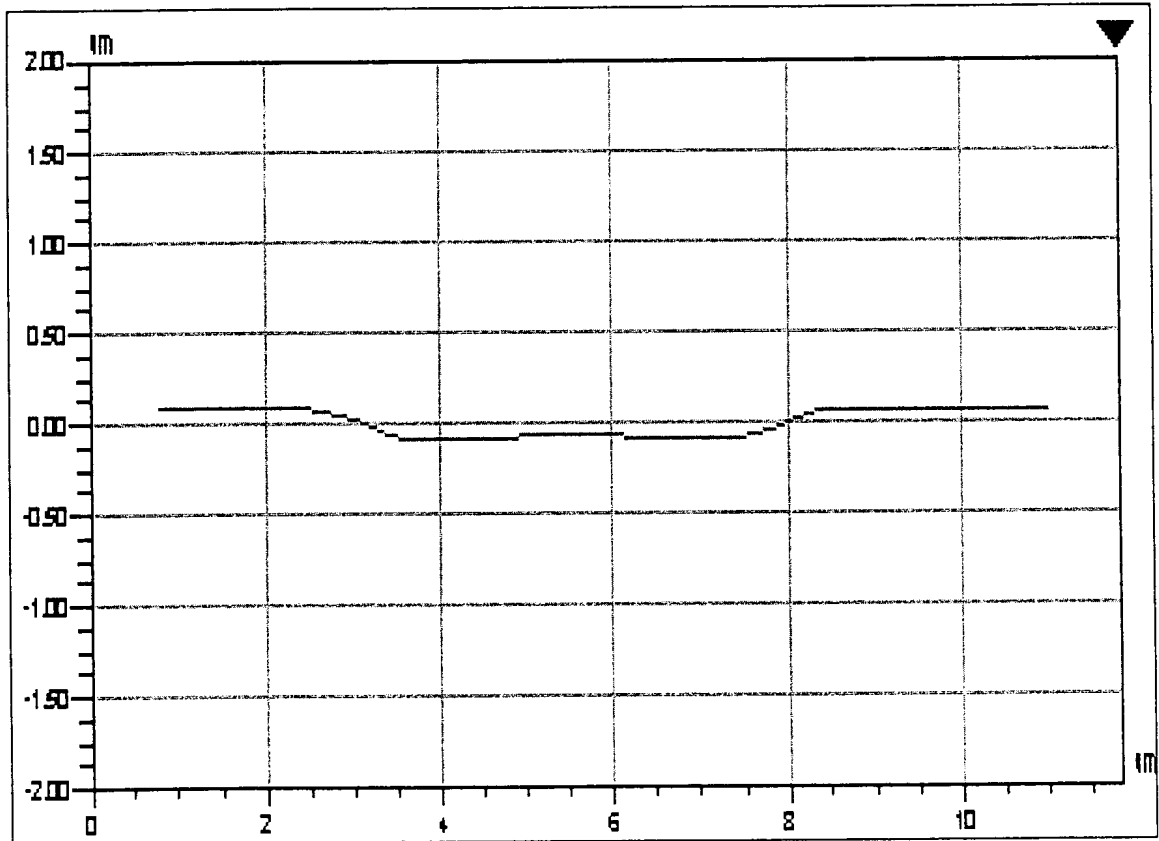
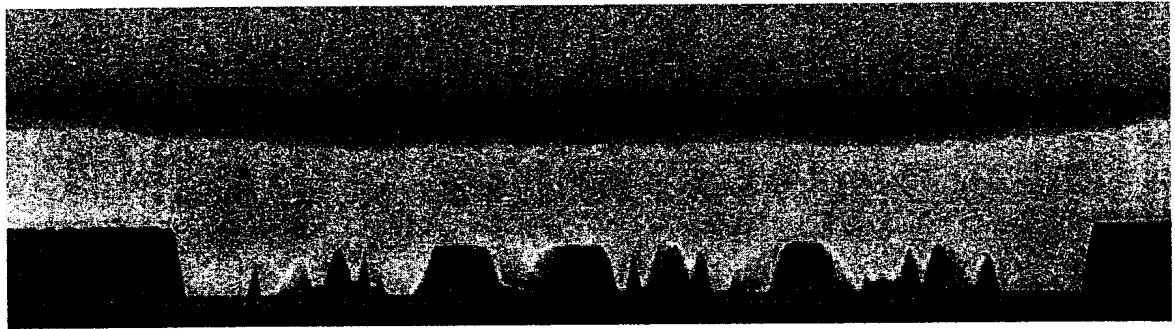
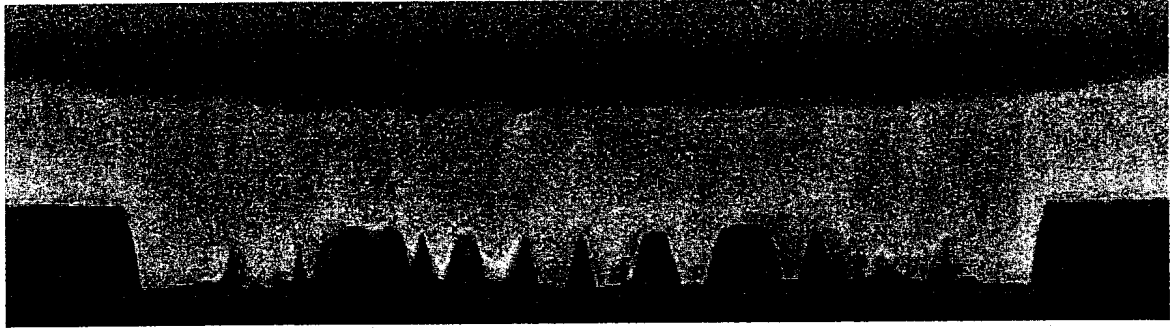
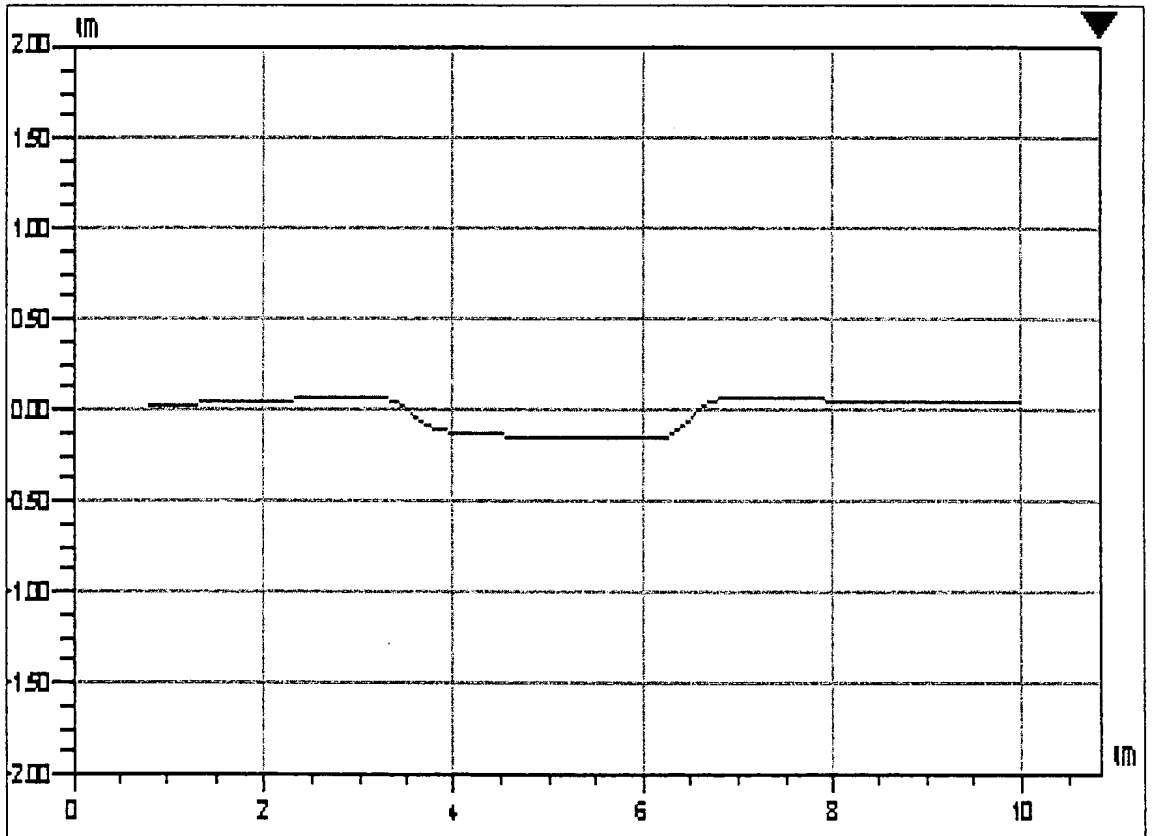
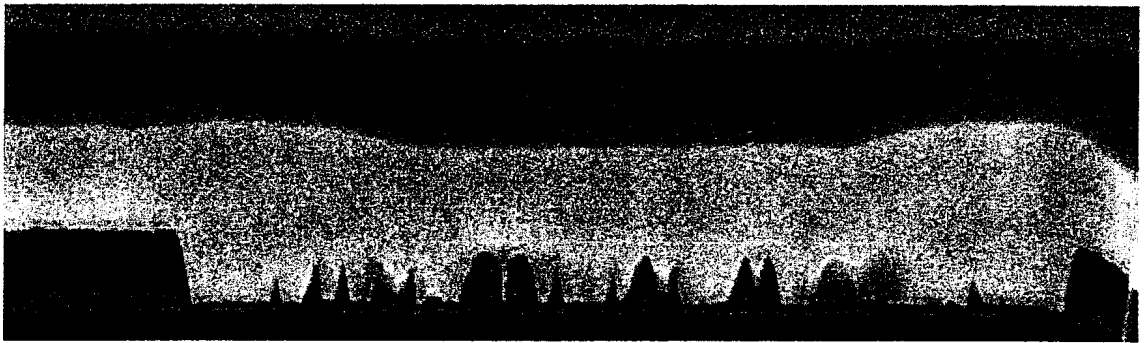
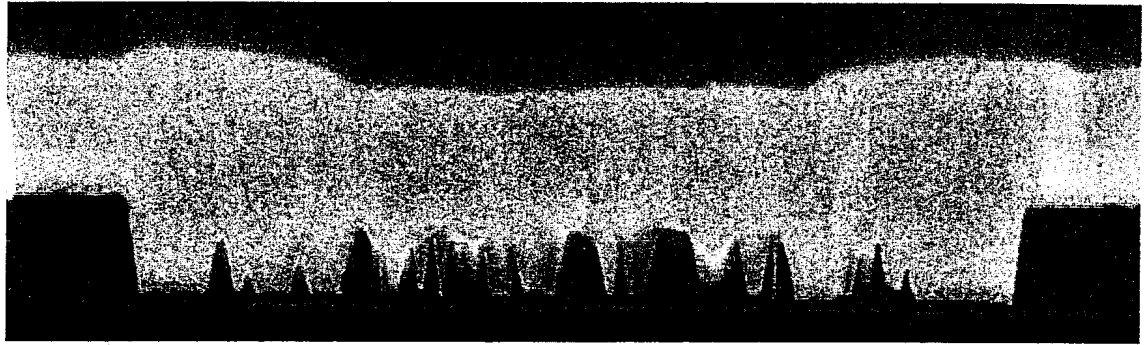


圖6



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 4 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

0

0

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無